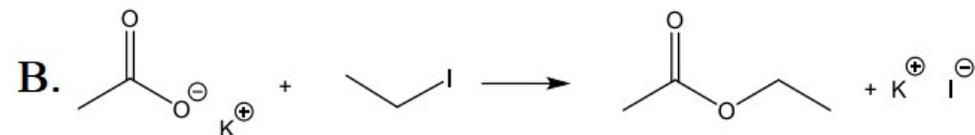


Réactivité chimique – Exercices – Devoirs

Exercice 1 corrigé disponible

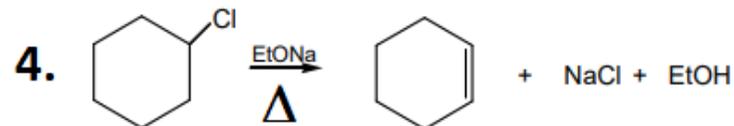
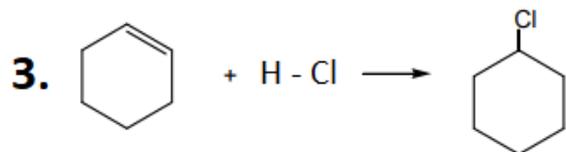
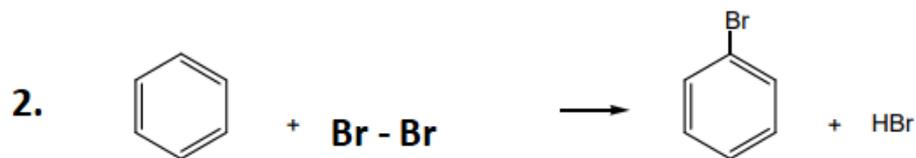
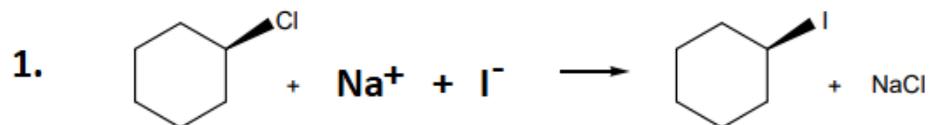
Pour chacune des réactions dont le schéma réactionnel est donné ci-après :

- 1) positionner les doublets non-liants,
- 2) identifier le réactif nucléophile en précisant le site impliqué ; identifier le centre électrophile
- 3) dessiner les flèches courbes traduisant le mouvement des électrons,
- 4) indiquer le type de réaction (addition, substitution ou élimination).



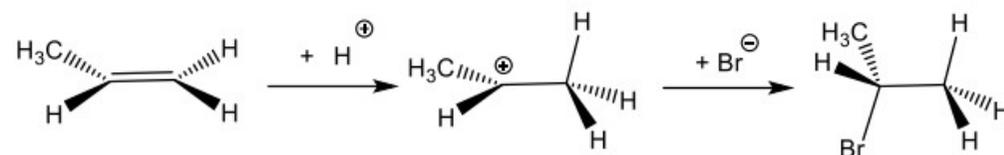
Exercice 2 corrigé disponible

A quel type de réactions, correspond chacune des équations bilan suivantes ?



Exercice 3 corrigé disponible

Considérons la transformation d'un alcène en halogénoalcane, telle que modélisée ci-dessous. Elle s'effectue en deux étapes :



1) Après avoir positionné les doublets non-liants et les lacunes (orbitales vacantes), repérer, pour chaque étape, l'espèce qui joue le rôle d'électrophile et celle qui joue le rôle du nucléophile.

2) Dessiner les flèches courbes qui rendent compte du mécanisme réactionnel.

3) Préciser le type de réaction (addition, substitution ou élimination) qui a permis de transformer un alcène en bromoalcane.

Exercice 4 corrigé disponible

Classer les solvants ci-dessous en 3 catégories: solvants apolaires, solvants polaires protiques et solvants polaires aprotiques.

- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ diméthylsulfoxyde ou DMSO
- 2) Méthanol
- 3) Acétonitrile
- 4) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$ diméthylformamide ou DMF
- 5) Oxyde de diéthyle
- 6) Eau
- 7) Tétrachlorure de carbone (CCl_4)
- 8) Hexane

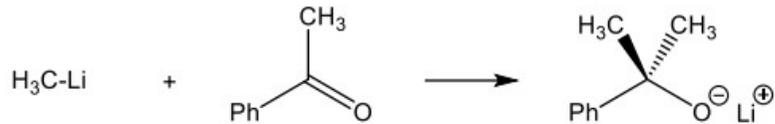
Exercice 5 corrigé disponible

Préciser le caractère électrophile ou nucléophile des molécules et ions suivants :

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1) AlCl_3 | 5) HO^- |
| 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 6) NH_3 |
| 3) CH_3O^- | 7) H_3O^+ |
| 4) NO_2^+ | 8) C_6H_6 |

Exercice 6

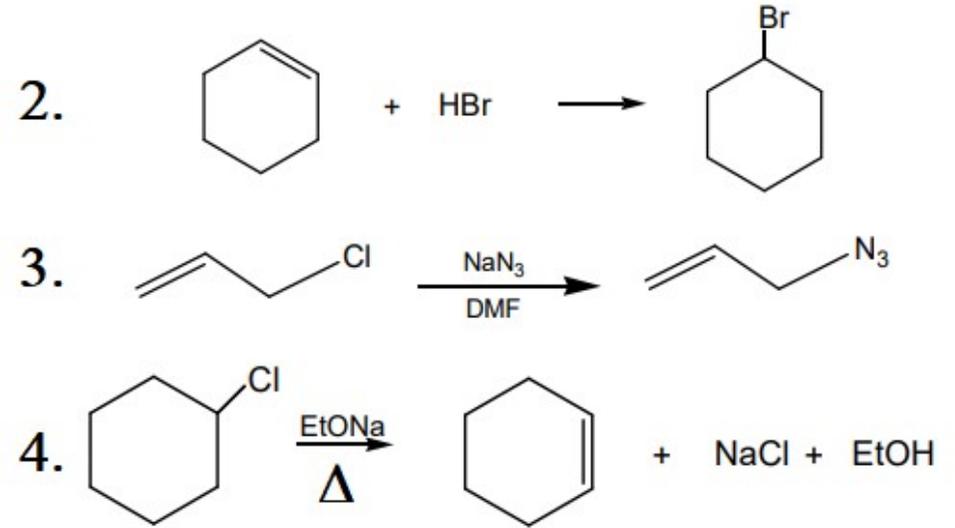
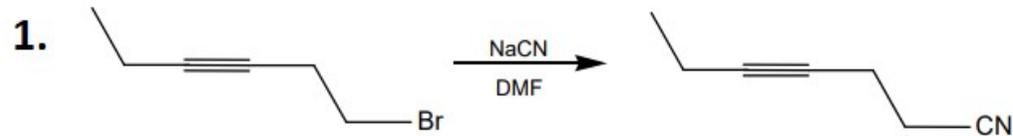
Considérons la réaction suivante :



- 1) Positionner les doublets non-liants.
- 2) Préciser la polarité des liaisons C-Li et C=O.
- 3) Dans cette réaction, identifier le réactif nucléophile, en précisant le site impliqué.
- 4) Identifier le centre électrophile ; justifier.
- 5) Dessiner les flèches courbes traduisant le mouvement des électrons.
- 6) Indiquer le type de réaction (addition, substitution ou élimination).

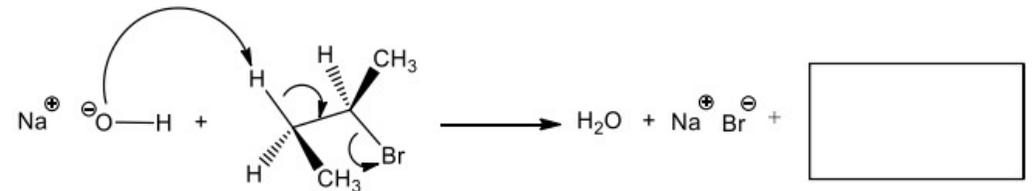
Exercice 7

A quel type de réactions, correspond chacune des équations bilan suivantes ?



Exercice 8

Considérons la réaction suivante :



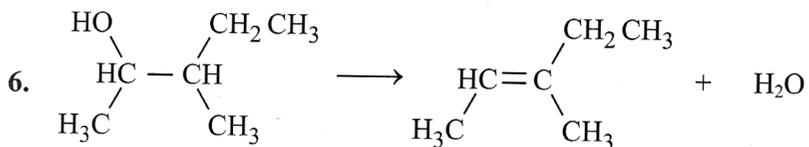
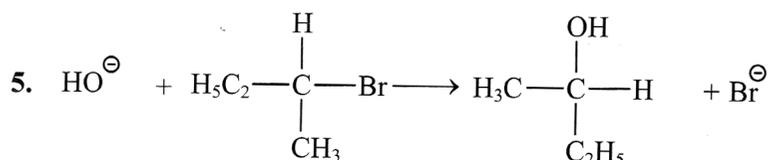
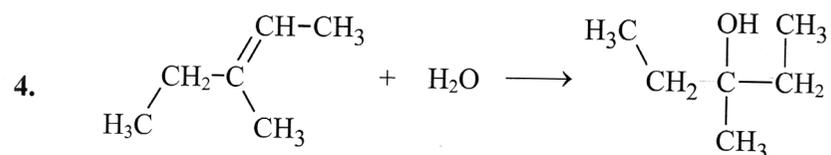
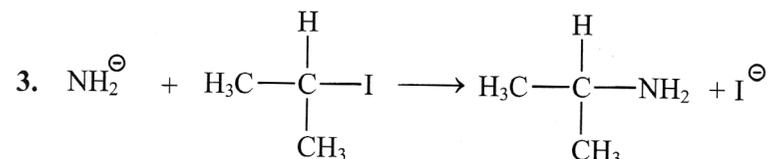
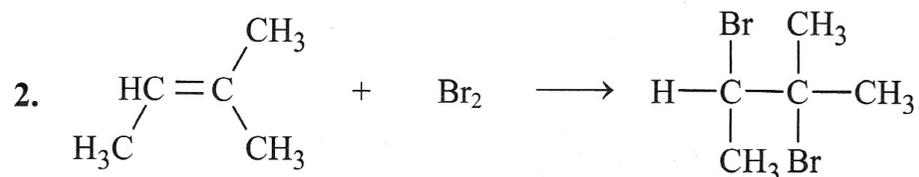
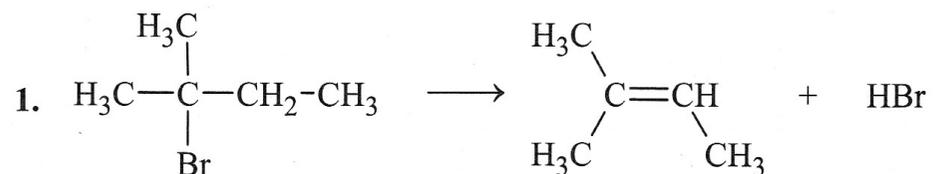
- 1) Positionner les doublets non-liants.
- 2) Identifier le réactif nucléophile et le substrat.
- 3) Dessiner en représentation de Cram le produit manquant.
- 4) Nommer le produit, sans omettre son stéréodescripteur. Quelle remarque peut-on faire à ce propos ?
- 5) Indiquer le type de réaction (addition, substitution ou élimination).

Exercice 9

Pour chacune des transformations suivantes :

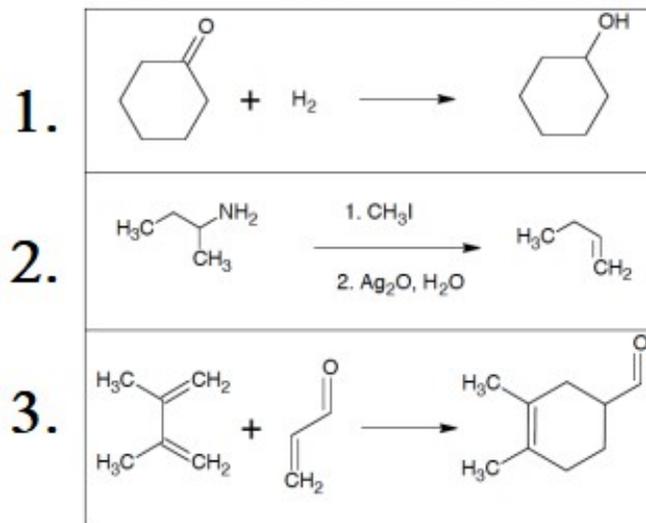
- indiquer sa nature

- placer les flèches courbes traduisant le mouvement des électrons



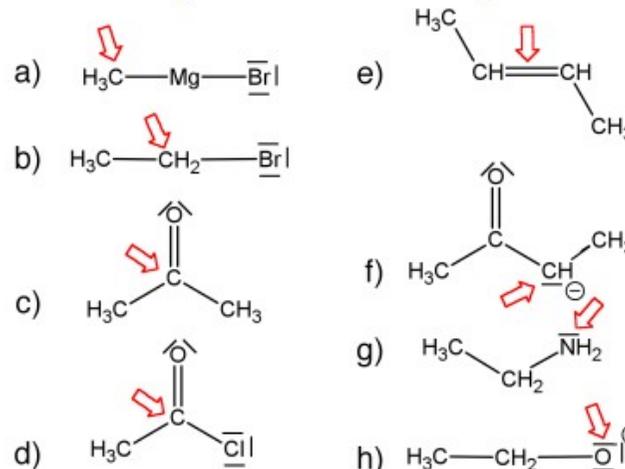
Exercice 10

Pour chacune des réactions suivantes, préciser s'il s'agit d'une addition, d'une substitution ou d'une élimination.



Exercice 11

Indiquer si les sites marqués d'une flèche sont électrophiles ou nucléophiles :



Exercice 12

Compléter les mécanismes ci-dessous en mettant les flèches de déplacement d'électrons en adéquation avec la structure des produits :

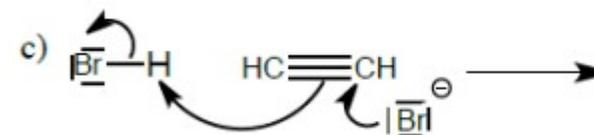
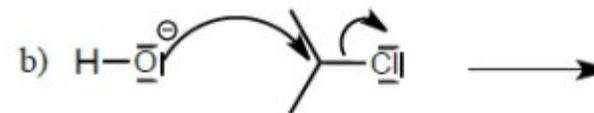
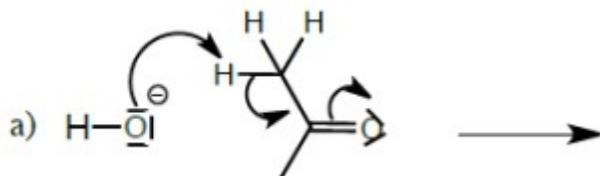


Exercice 13

1) Placer les flèches dans le mécanisme ci-dessous (en un acte élémentaire). De quel type de réaction s'agit-il ?



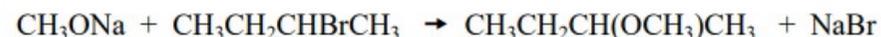
2) Ecrire la structure du produit obtenu par les flux d'électrons indiqués au moyen des flèches courbes ci-après :



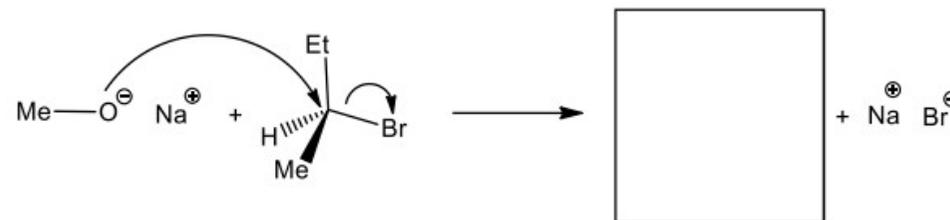
De quel type de réaction s'agit-il dans chaque cas ?

Exercice 14

On étudie la transformation d'un halogénoalcane en présence de méthanolate de sodium, dont l'équation bilan s'écrit :



- 1) De quel type de transformation s'agit-il : addition, substitution ou élimination ?
- 2) Le mécanisme réactionnel procède en une seule étape élémentaire.



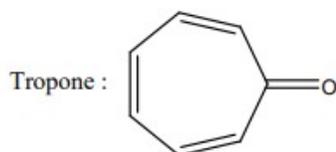
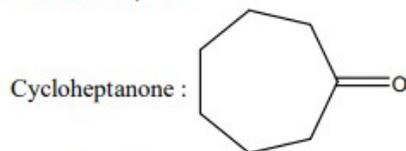
- a) Nommer le substrat sans omettre de préciser son stéréodescripteur.
- b) Indiquer sur le substrat la polarité de la liaison qui est rompue en utilisant le symbolisme δ^+ , δ^- .
- c) Nommer et dessiner le produit obtenu en représentation de Cram afin de mettre clairement en évidence son stéréodescripteur. Quelle remarque peut-on faire à ce propos ?

Exercice 15

Il existe trois isomères de position du dichlorobenzène. Leurs trois moments dipolaires sont : $0 D$; $1,26 D$ et $2,33 D$.

1. Par un raisonnement qualitatif sans aucun calcul, attribuer à chaque isomère son moment dipolaire.

La cycloheptanone possède un moment dipolaire de $3,0 D$ alors que celui de la tropone a comme valeur $4,3 D$.



2. Expliquer

Exercice 16

1. Montrer comment les forces de Van der Waals ne permettent pas d'expliquer les valeurs des températures d'ébullitions standard données ci-dessous :

	Me-OH	Me-F	H-F	H-Cl
T_b (°C)	65	-142	20	-85

2. Qu'est-ce qu'une liaison Hydrogène ? Quand l'observe-t-on ? Commenter les valeurs suivantes (s est la solubilité dans l'eau en $g \cdot L^{-1}$ à $25^\circ C$) :

	Pentane	Et ₂ O	Butan-1-ol	Butan-1-amine
s ($g \cdot L^{-1}$ à $25^\circ C$)	0,4	75	79	∞

L'acide (Z)-butènedioïque a une température de fusion inférieure à celle du diastéréoisomère (E)

3. Interpréter.
4. Expliquer la différence entre les températures d'ébullition standard de ces couples de composés :
pentan-2,3-diol : $188^\circ C$ et pentan-1,5-diol : $238^\circ C$.
propan-1-ol : $98^\circ C$ et méthoxyéthane : $8^\circ C$
méthoxyméthane : $-25^\circ C$ et propane : $-45^\circ C$
triméthylamine : $3^\circ C$ et éthylméthylamine : $37^\circ C$

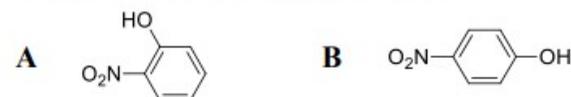
Exercice 17

Dans chaque série, classer les composés par ordre croissant de température d'ébullition, en justifiant votre réponse.

- a) chlorocyclohexane, cyclohexane, cyclohexanol
- b) méthoxyméthane (= diméthyléther), éthanol

Exercice 18

Considérons les deux molécules suivantes, notées **A** et **B** :



- 1) Une seule de ces deux molécules peut donner des liaisons hydrogène intramoléculaires, laquelle ? Qu'en est-il des liaisons hydrogène intermoléculaires ?
- 2) La solubilité dans l'eau de **A** est de $2,1 g \cdot L^{-1}$, alors que celle de **B** est de $16 g \cdot L^{-1}$. Proposer une explication.
- 3) La température de fusion de **A** est de $45^\circ C$ tandis que celle de **B** est de $114^\circ C$. Commenter.

Exercice 19

Quelles sont, parmi ces molécules, celles qui présentent un moment dipolaire non nul ?



Exercice 20

Considérons les solvants suivants : pentane, toluène (méthylbenzène), éthanol et eau.

- 1) Représenter leur structure de Lewis.
- 2) Choisir l'adjectif qui les caractérise parmi : protique ou aprotique. Justifier.
- 3) Indiquer ceux qui sont capables d'établir des liaisons hydrogène avec l'eau. Justifier par un dessin mettant en évidence ces interactions.

Exercice 21

Concernant les molécules suivantes (dont l'atome central est souligné), donnez le caractère vrai ou faux de chacune des propositions suivantes (pour rappel : 1H , 6C , 8O , 16S , 17Cl) :

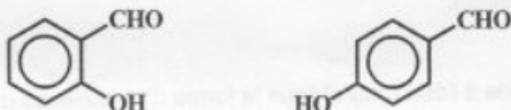
- A. La molécule de $\underline{\text{C}}\text{Cl}_4$ est apolaire (moment dipolaire nul).
- B. La molécule $\underline{\text{S}}\text{O}_2$ est linéaire.
- C. L'angle $\widehat{\text{ClCCl}}$ dans la molécule $\underline{\text{C}}\text{Cl}_4$ est identique à celui de $\widehat{\text{HOH}}$ dans la molécule H_2O .
- D. La molécule de $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}_2$ est apolaire (moment dipolaire nul).
- E. Le type d'hybridation des atomes soulignés dans les molécules de $\text{H}_2\underline{\text{O}}$ et de $\underline{\text{S}}\text{O}_2$ est identique.

Exercice 22

- A. Les molécules de diiode (I_2) s'associent uniquement par des interactions intermoléculaires de type London.
- B. La température d'ébullition des molécules de CF_4 est supérieure à celle des molécules de CCl_4 .
- C. Les molécules $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ peuvent s'associer par liaisons hydrogène.
- D. La température d'ébullition particulièrement élevée de l'eau s'explique essentiellement par l'existence d'interactions de van der Waals.
- E. La température d'ébullition des molécules de HF est inférieure à celle des molécules de HBr .

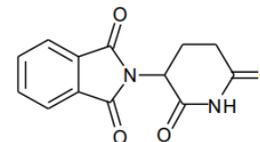
Exercice 23

- A) Les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène sont des interactions fortes.
- B) Les forces d'interaction de London interviennent seulement entre molécules apolaires.
- C) Les molécules CH_4 , SiH_4 et GeH_4 peuvent s'associer par liaisons hydrogène.
- D) La température d'ébullition de CH_4 est inférieure à celle de SiH_4 .
- E) La température de fusion du 2-hydroxy benzaldéhyde est supérieure à celle du 4-hydroxy benzaldéhyde (structures ci-dessous).



Exercice 24

La Thalidomide est un médicament qui a été utilisé durant les années 1950 et 1960 comme anti-nauséeux notamment chez les femmes enceintes. Ce médicament a provoqué de graves malformations chez les nouveau-nés. Sa structure est la suivante :



Indiquer si les propositions suivantes sont vraies ou fausses.

- B. Cette molécule est susceptible de créer des liaisons hydrogène intermoléculaires.
- C. Deux molécules de Thalidomide peuvent s'associer par des interactions de Keesom.
- D. Cette molécule possède 10 atomes de carbone hybridés sp^2 et 3 atomes de carbone hybridés sp^3 .

Exercice 25

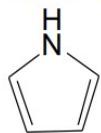
On considère les molécules de méthanol (CH_3OH), d'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), d'acétone (CH_3COCH_3), de méthylamine (CH_3NH_2) et d'acétonitrile (CH_3CN).

Indiquer si les propositions suivantes sont vraies ou fausses.

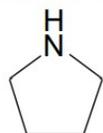
- A. Les molécules d'acétonitrile peuvent former des liaisons hydrogène entre elles.
- B. La température d'ébullition de l'éthanol est supérieure à celle du méthanol.
- C. Le méthanol et l'acétone peuvent interagir par des liaisons hydrogène intermoléculaires.
- D. Entre deux molécules de méthylamine, les interactions de Van der Waals sont plus énergétiques que les liaisons hydrogène.
- E. Le méthanol et l'acétonitrile sont des solvants polaires et protiques.

Exercice 26

On considère les hétérocycles suivants :



Pyrrole



Pyrrolidine

Indiquer si les propositions suivantes sont vraies ou fausses.

- A. L'atome d'azote dans la molécule de pyrrolidine est hybridé sp^2
- B. Dans le pyrrole, le doublet libre de l'atome d'azote est conjugué avec les électrons π du cycle.
- C. Le pyrrole est plus basique que la pyrrolidine.
- D. La pyrrolidine est moins basique que la diéthylamine $((CH_3CH_2)_2NH)$.
- E. Pyrrole et pyrrolidine peuvent s'associer par des liaisons hydrogène intermoléculaires.