

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique

Mercredi 21 janvier 2015, 8h15 – 11h15/12h15

Solutions avec barèmes

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être déposés en bas de l'auditoire au début de l'examen.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques et les smart phones sont interdits.
- Les candidats doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- Prière **de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier**.
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Prof. Corminboeuf.
- Durée de l'examen : 3h00 (pour les deux parties), sauf exceptions validées par le SAC
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie organique compte pour **un tiers de la note finale**. 50 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler avoir mis votre nom en première page, descendre apporter vos copies complètes en bas de la salle, les deux parties séparément et signer pour confirmer, reprendre vos affaires et remplir la feuille d'évaluation.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Calculatrice non programmable
- Le tableau périodique qui sera mis à disposition.
- Le formulaire qui sera mis à disposition

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/20

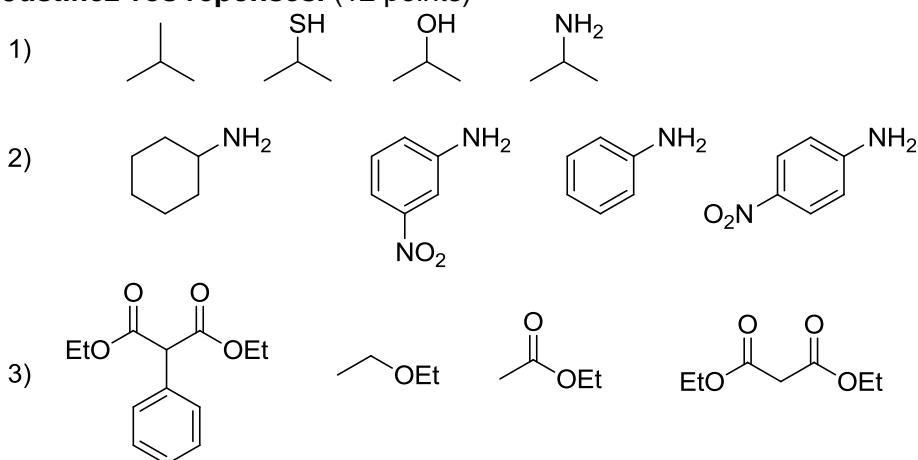
Ex. N°3...../10

Ex N°2 :/20

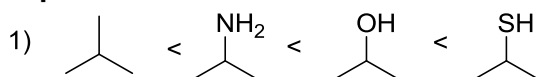
Total :/50

Exercice 1 (20 points)

A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



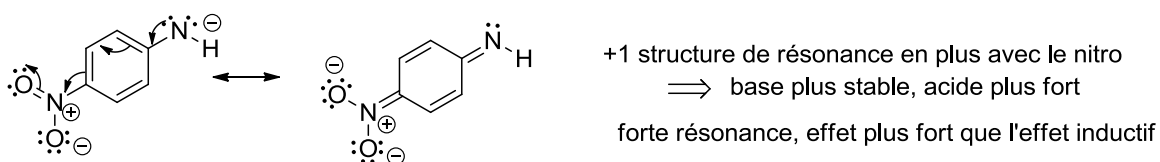
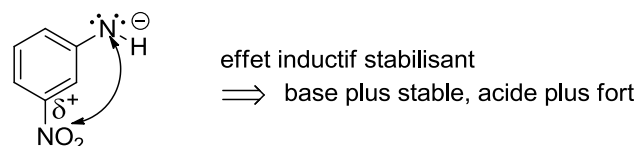
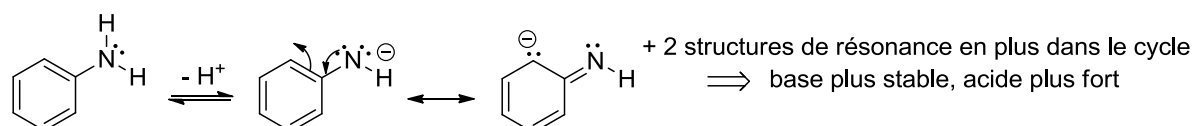
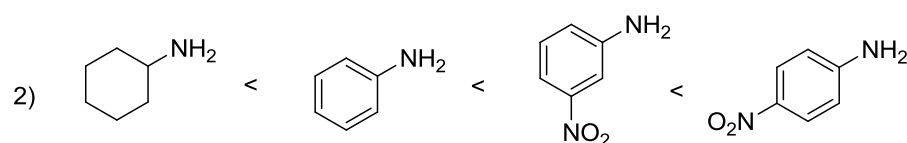
Réponses



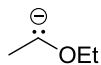
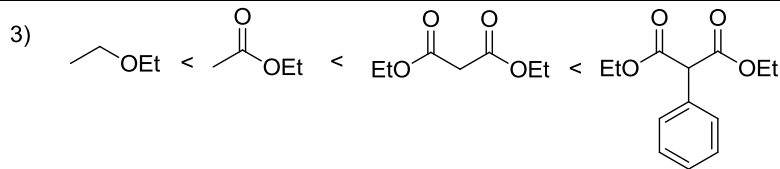
1) Électronégativité: charge plus stable sur atome électronégatif, acide plus fort: $C < N < O$

2) Taille des atomes: $S > O$, charge plus stabilisée sur le grand atome, SH plus acide

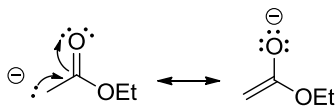
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour l'électronégativité et son influence et 1 point pour la taille des atomes et son influence]



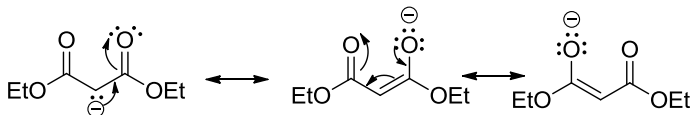
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin des structures de résonance du benzène et la justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification, 1 point pour la résonance du nitro avec justification]



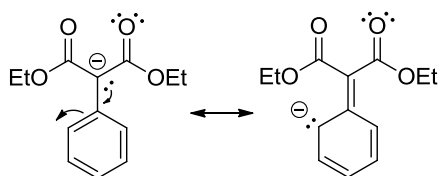
pas de stabilisation particulière: base forte, acide faible



1 structure de résonance très favorable, base stabilisée, acide plus fort



2 structures de résonance très favorables, base stabilisée, acide encore plus fort



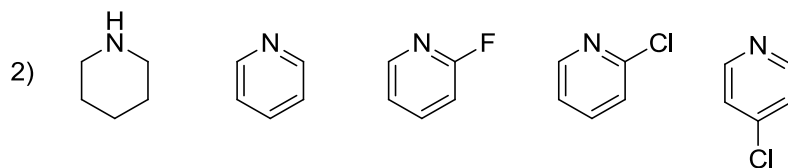
3 structures de résonance supplémentaires, base la plus stable, acide le plus fort

+ 2 structures de résonance dans le cycle

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 2 points pour les structures. Justification par effet inductif: 1 point global: correct, mais moins important]

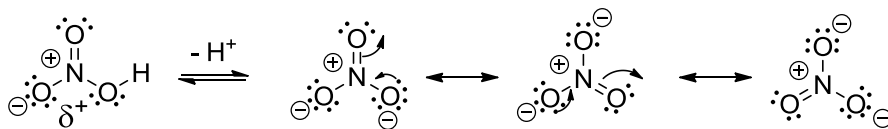
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)

1) NO_2^- , NO_3^-

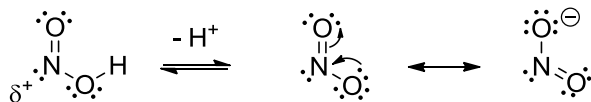


Vos réponses

1) $NO_3^- < NO_2^-$

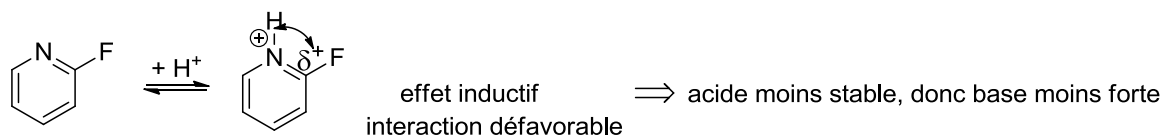
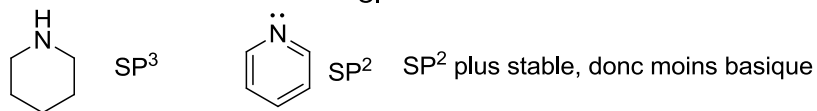
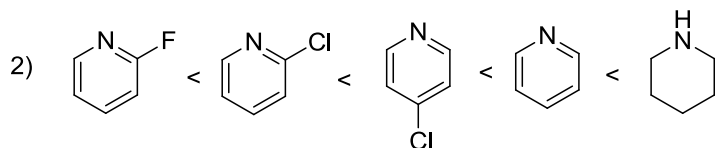


3 structures de résonance
⇒ base plus stable, moins forte



2 structures de résonance

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 2 points pour les structures. Justification par induction : 1 point global, correct mais beaucoup moins important]

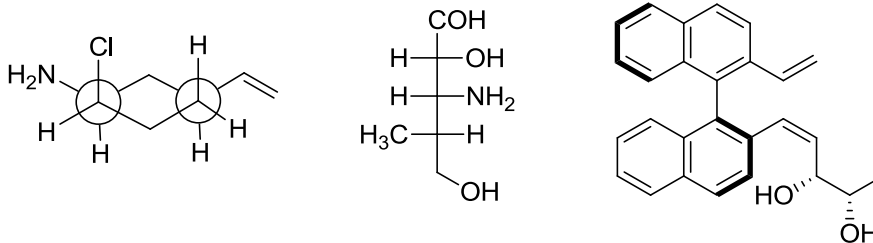


Force de l'effet inductif: 1) plus fort pour atome plus électro-négatif: $F > Cl$
2) diminue avec la distance

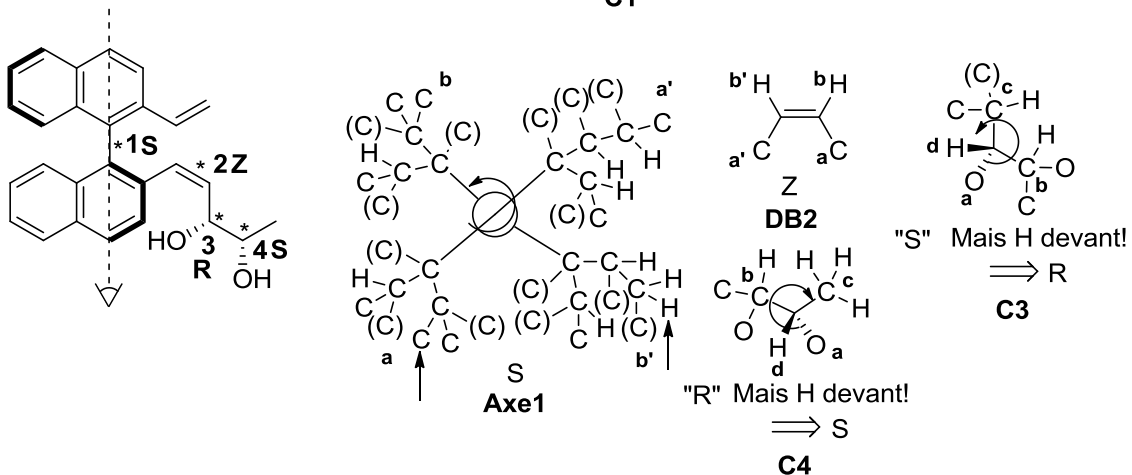
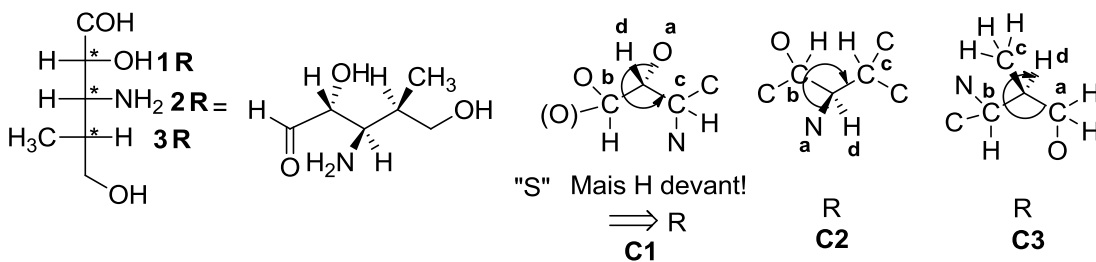
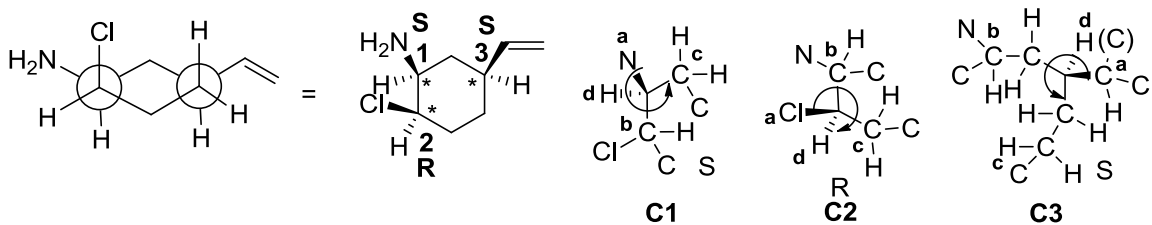
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les hybridations avec justification, 2 points pour l'effet inductif (1 point dessin, 0.5 points par effet)]

Exercice 2 (20 points)

A/ Dans les molécules suivantes, indiquez les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. (15 points)

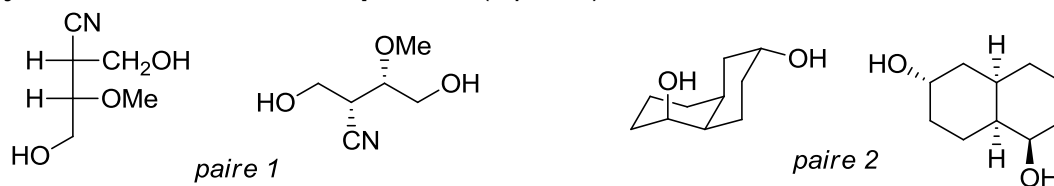


Vos réponses



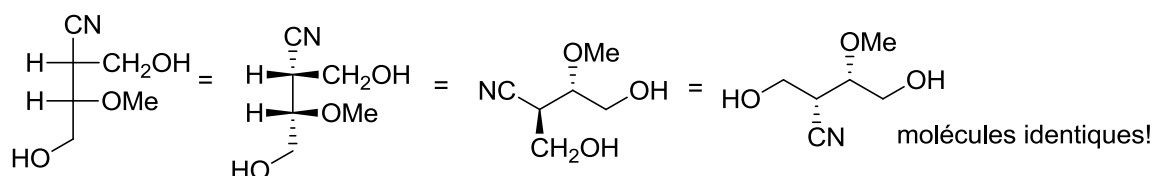
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

B/ Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



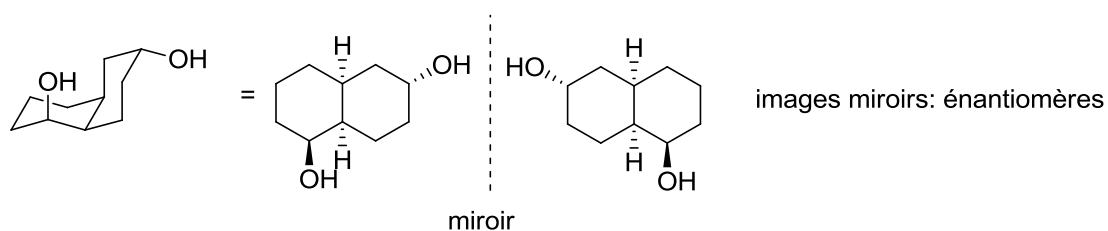
Vos réponses

Paire 1



[Barème: 1 point pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou 1 point pour la détermination de sa configuration absolue), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2:

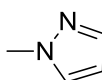


[Barème: 2 points pour la conversion dans la même projection que l'autre molécule (ou 2 point pour la détermination de la configuration absolue : 0.5 points par centre correct), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

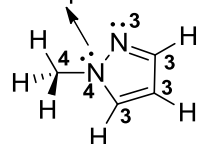
- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques sur la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajouter les électrons de manière correcte dans les orbitales. (3 points)
- 3) Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales pour la double liaison C=N (3 points).



Vos réponses

1)

mais sp^2 !

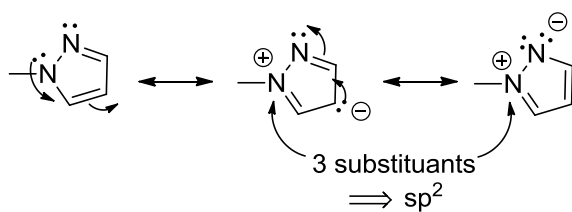


H = s

4 substituants = sp^3 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

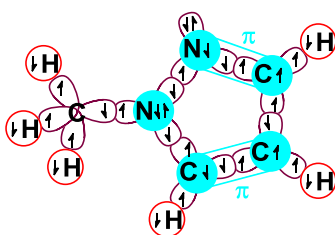
3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



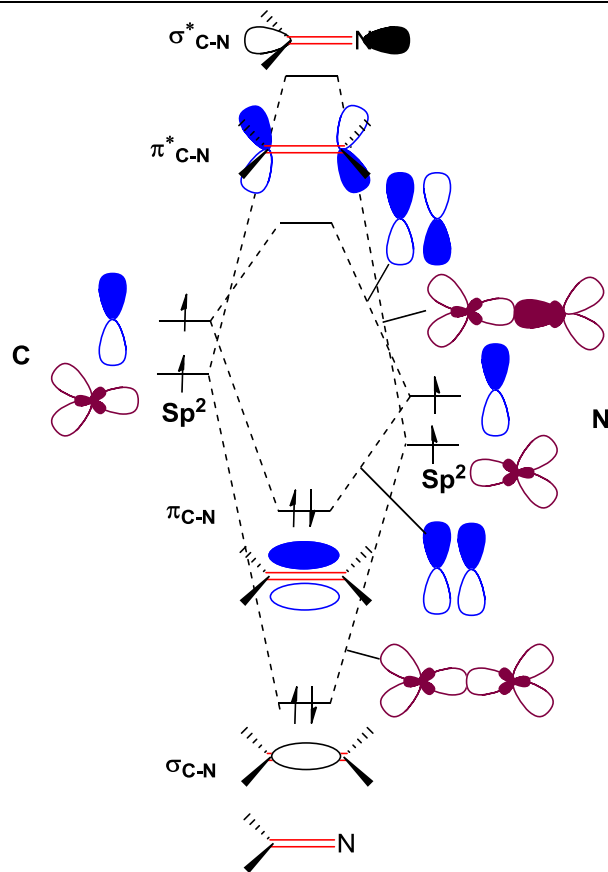
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation (0.5 point pour H, pour les 6 autres atomes, tous corrects : 1 point, 4-5 autres atomes corrects : 0.5 points). 0.5 point pour la justification VSEPR. 2 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance. (1.5 points dessin, 0.5 point justification).]

2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste en % correct sur 6 atomes), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



[Barème: 2 points pour les orbitales. 1 point pour les énergies relatives]