

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique

jeudi 21 janvier 2016, 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

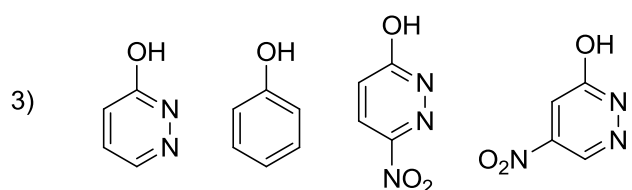
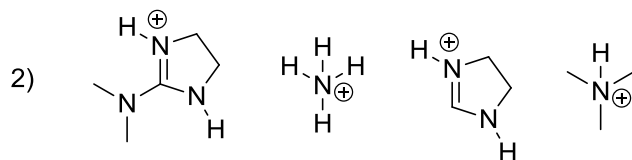
Ex N°2 :/20

Total :/50

Exercice 1 (20 points)

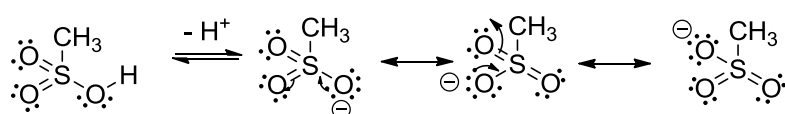
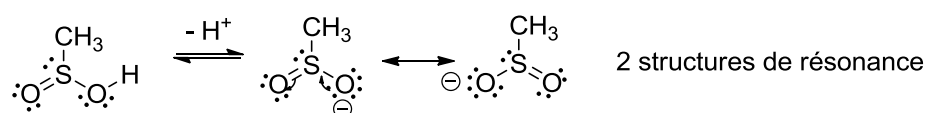
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

1) CH_3SO_3H , CH_3SO_2H



Réponses

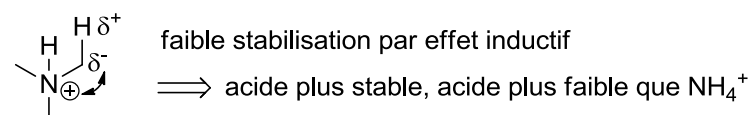
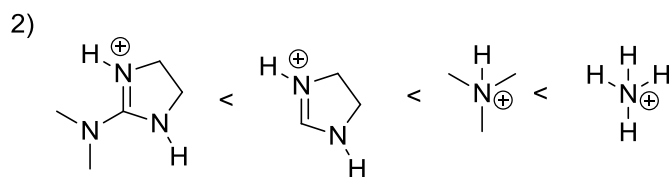
$CH_3SO_2H < CH_3SO_3H$



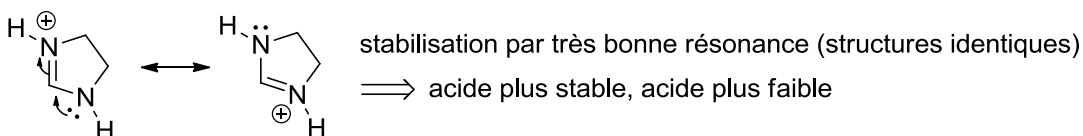
3 structures de résonance

\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

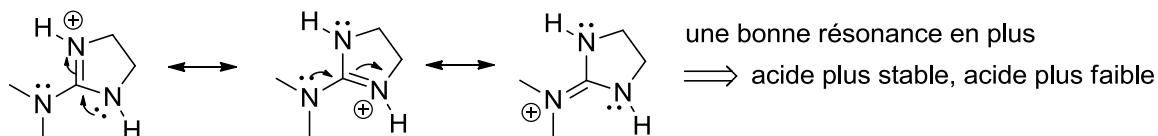
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance et 1 point pour leur effet sur l'acidité. Justification par effet inductif : 1 point (correct mais effet moins fort)]



\Rightarrow acide plus stable, acide plus faible que NH_4^+



\Rightarrow acide plus stable, acide plus faible

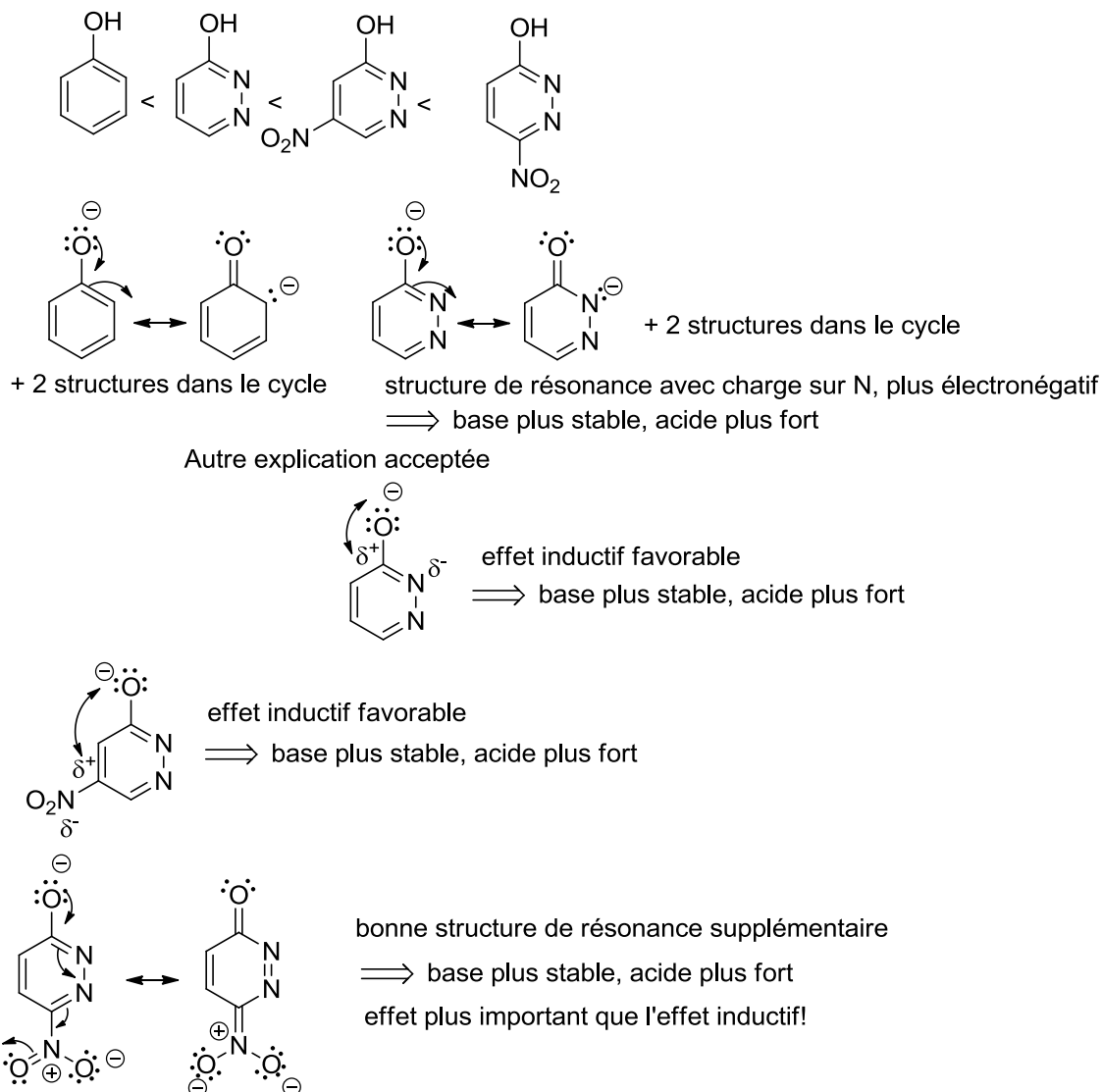


une bonne résonance en plus

\Rightarrow acide plus stable, acide plus faible

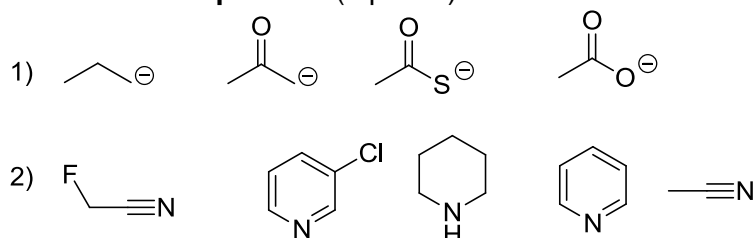
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif avec justification, 2 points pour les structures de résonance avec justification]

3)

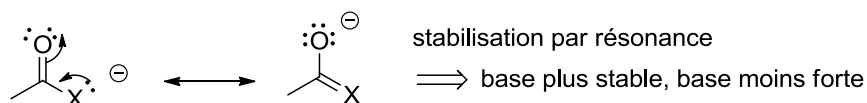
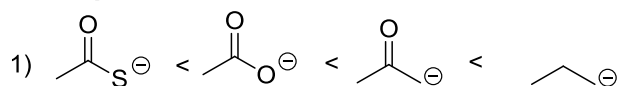


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les résonances ou l'effet inductif avec les atomes d'azote, 1 point pour l'effet inductif avec le nitro en méta, 1 point pour la résonance avec le nitro en para]

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



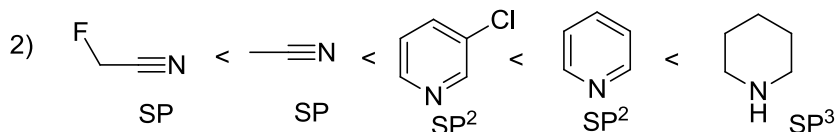
Vos réponses



électronégativité: $O > C$: charge négative mieux stabilisée sur O, base moins forte

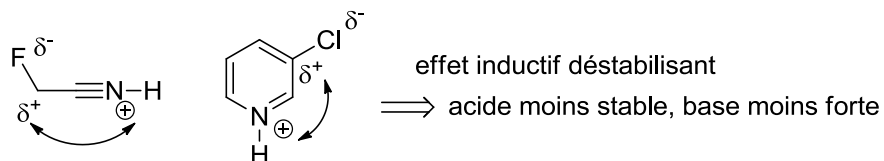
Taille des atomes: $S > O$ (changement de rangée), charge négative mieux stabilisée sur S, base moins forte (domine sur l'électronégativité lors d'un changement de rangée)

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 1 point pour l'électronégativité avec justification, 1 point pour la taille des atomes avec justification]



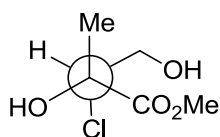
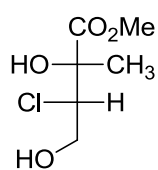
hybridation: paire d'électron plus stabilisée dans les orbitales S

\Rightarrow stabilité $SP > SP^2 > SP^3$, basicité dans l'ordre inverse

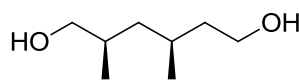
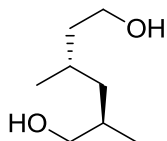


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour les hybridations avec justification, 1.5 points pour l'effet inductif avec justification]

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)



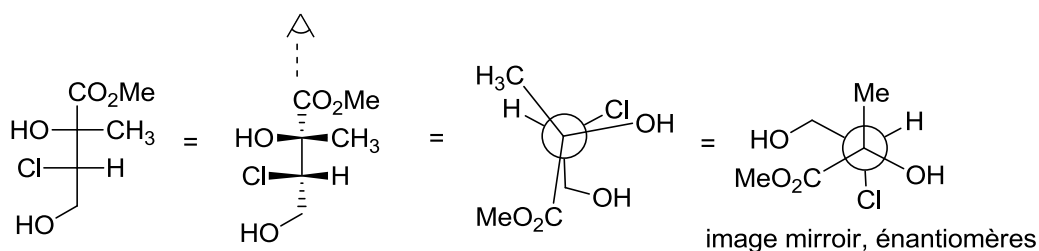
paire 1



paire 2

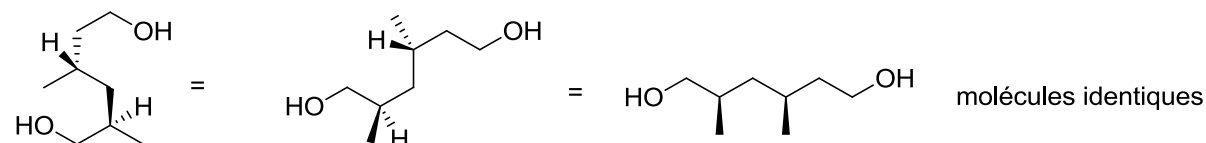
Vos réponses

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:

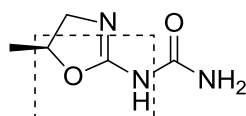


[Barème: 1 point pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou 1 point pour la détermination de sa configuration absolue), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

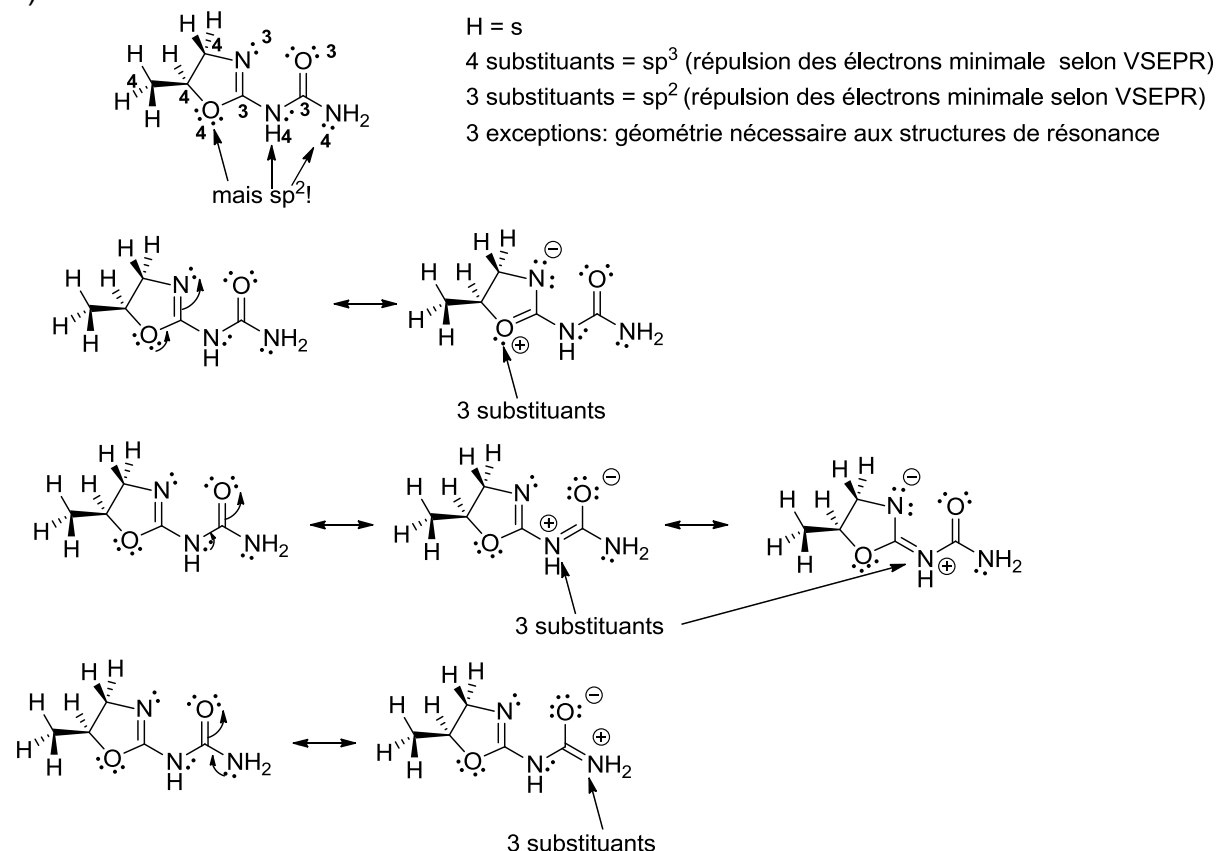
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Justifier les exceptions sur la base de structures de résonance. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques **pour la partie encadrée** de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. Incluez dans votre dessin toutes les orbitales ainsi que les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons libres attachés aux atomes encadrés. (3 points)
- 3) Justifier **une** (vous pouvez choisir laquelle) des exceptions du modèle VSEPR en utilisant un diagramme d'énergie des orbitales à la place des structures de résonance. Dessinez les interactions liantes et anti-liantes entre les orbitales. Il n'est pas nécessaire de dessiner les orbitales moléculaires finales. (3 points)



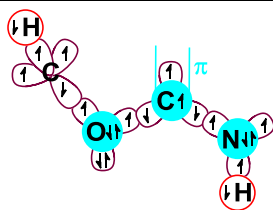
Vos réponses

1)



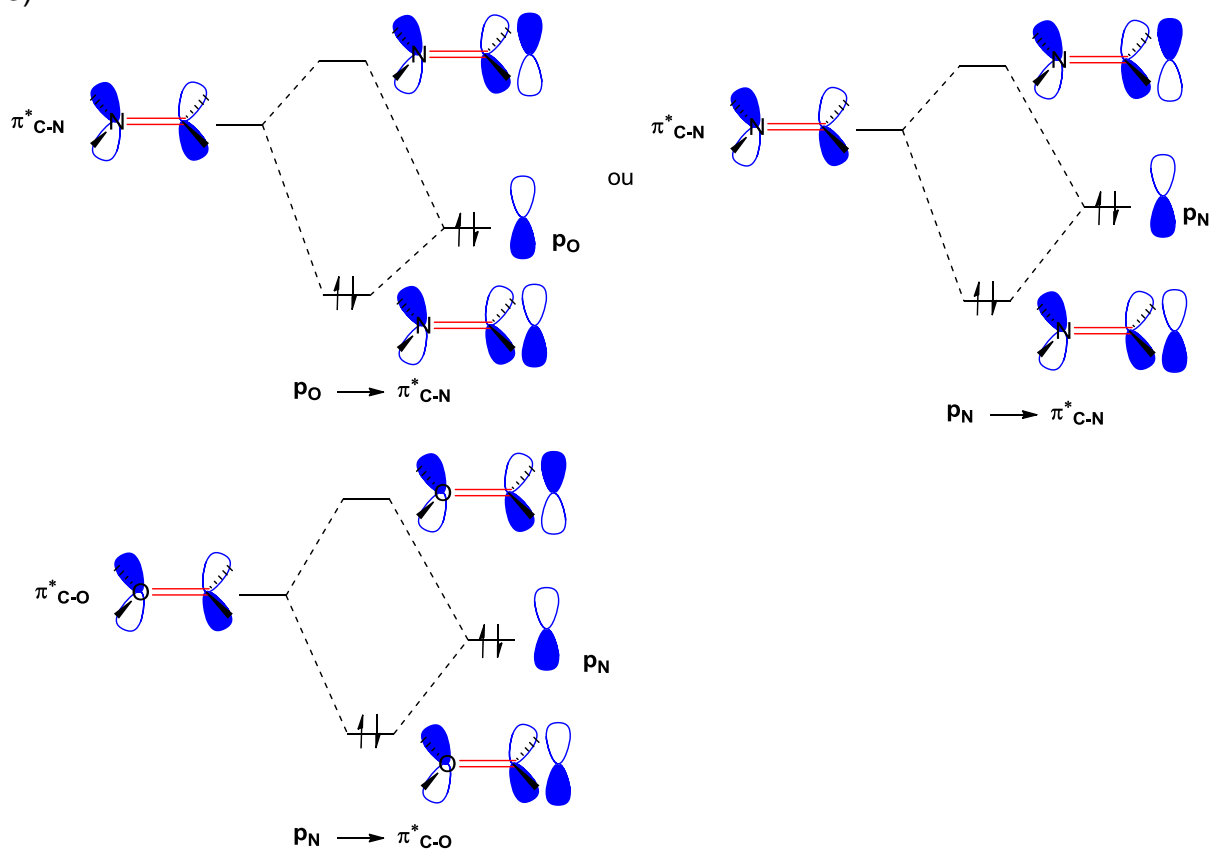
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (0.5 point pour H, pour les 7 autres atomes, tous corrects : 1 point, 5-6 atomes corrects : 0.5 points). 0.5 point pour la justification VSEPR. 2 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance (0.5 point par résonance, 0.5 point pour justification)]

2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste 0.5 points par atome), 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]