

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique**Mercredi 24 janvier 2018, 8h15 – 11h15****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, les calculatrices programmables 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

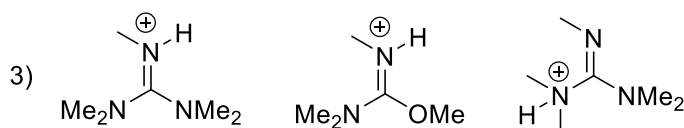
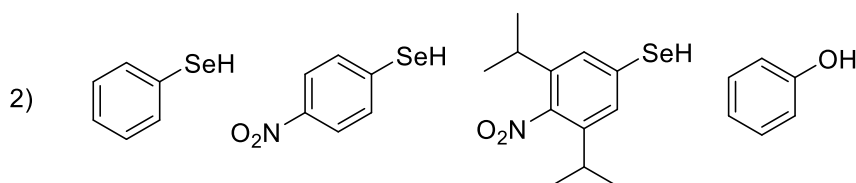
Ex N°2 :/20

Total :/50

Exercice 1 (20 points)

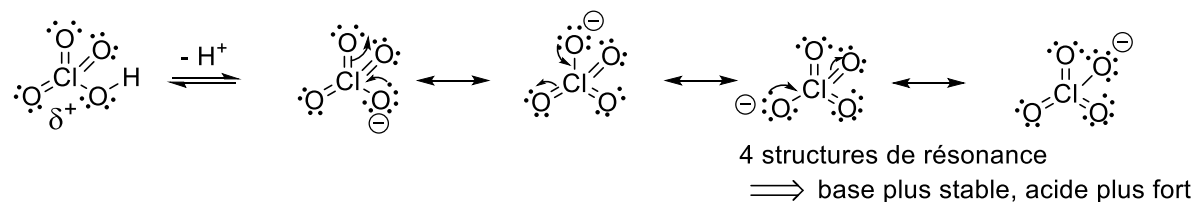
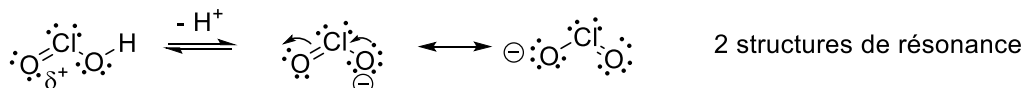
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

1) HClO_2 , HClO_4

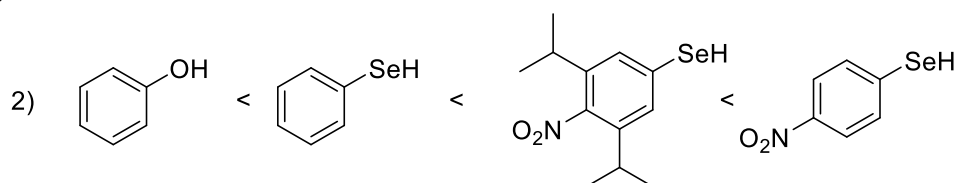


Réponses

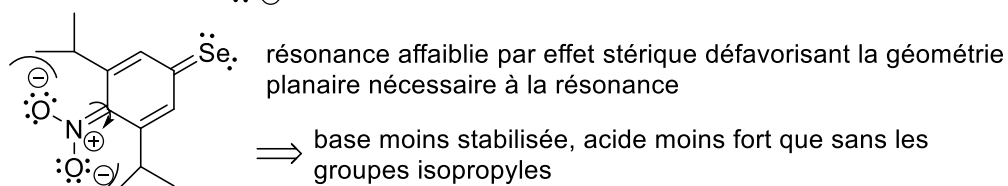
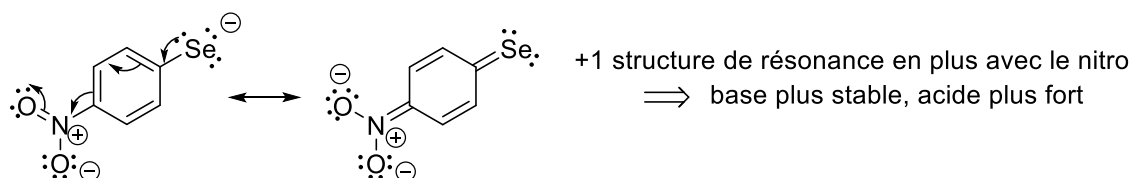
1) $\text{HClO}_2 < \text{HClO}_4$



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



$\text{ROH} < \text{RSeH}$, car : taille des atomes: $\text{O} < \text{Se}$ et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la taille avec justification, 1 point pour la résonance du nitro, 1 point pour l'effet stérique]

3)

$\text{Me}_2\text{N}=\text{N}^+\text{H}-\text{NMe}_2 < \text{Me}_2\text{N}=\text{N}^+\text{H}-\text{OMe} < \text{H}-\text{N}^+(\text{Me})=\text{N}-\text{NMe}_2$

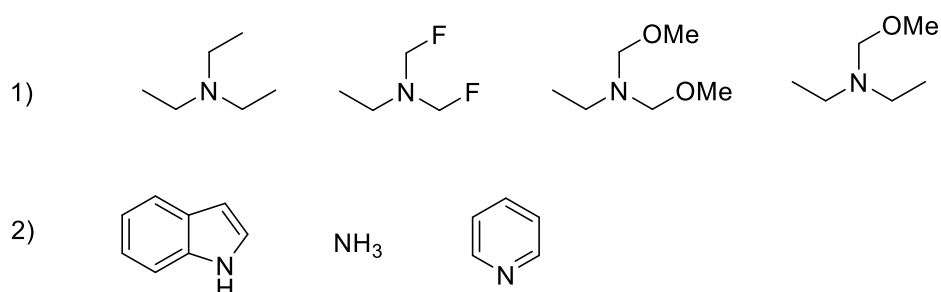
3 structures de résonance \Rightarrow acide stable, acide faible

3 structures de résonance, mais la dernière a la charge positive sur un oxygène plus électronégatif, donc moins favorable \Rightarrow acide moins stable, acide plus fort

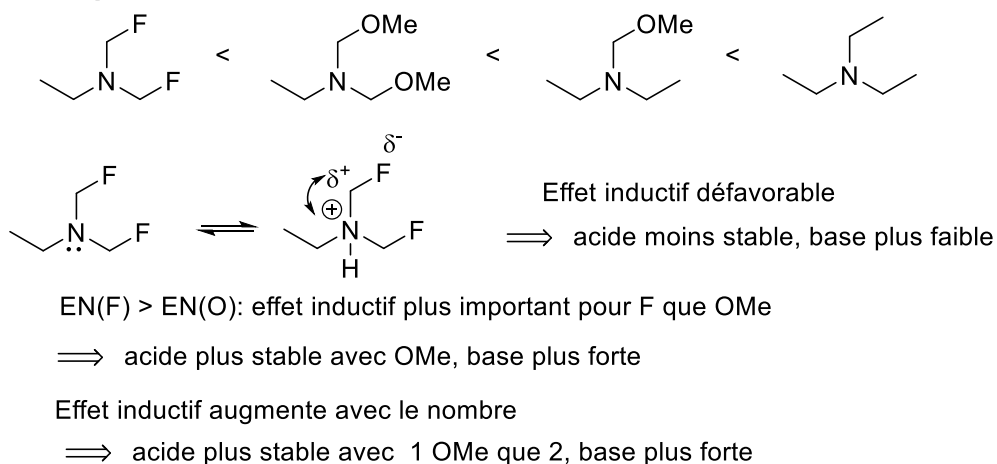
Pas de résonance sans génération de charges \Rightarrow acide moins stable, acide plus fort

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

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

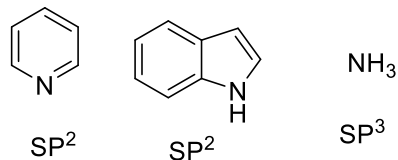
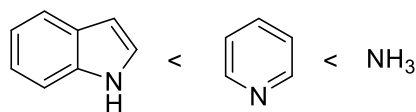


Vos réponses



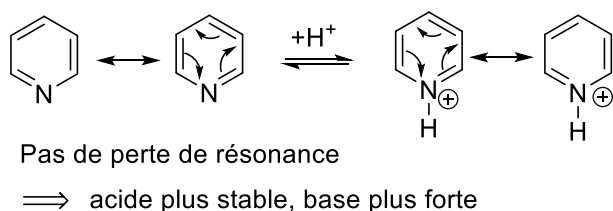
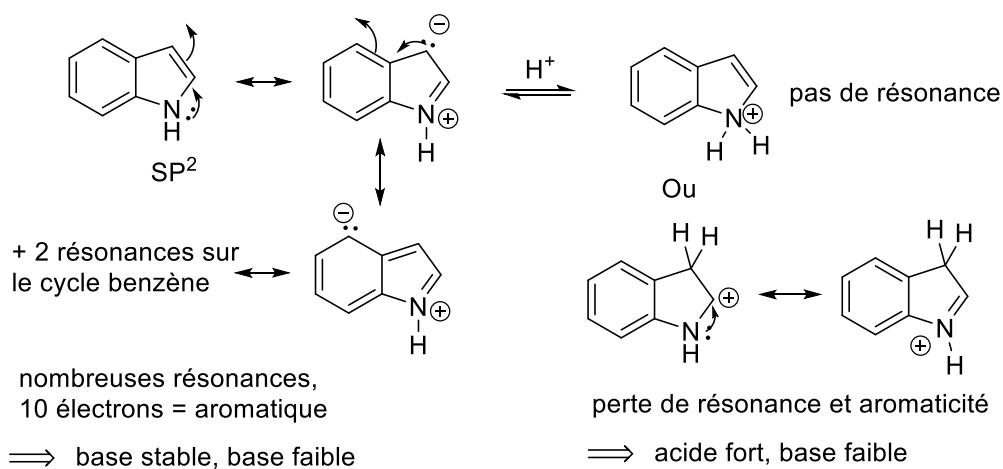
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet du nombre]

2)



électron mieux stabilisé sur SP^2 , car S plus bas en énergie

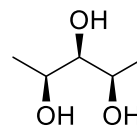
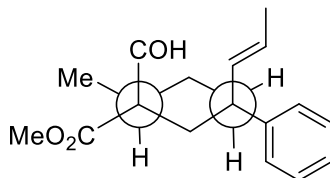
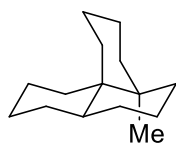
$\Rightarrow \text{SP}^2$ moins basique que SP^3 (domine sur résonance)



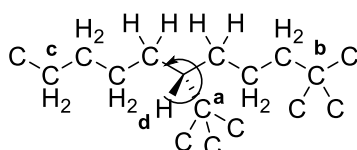
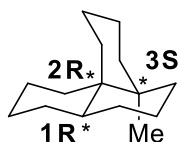
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet d'hybridation, 2 points pour l'effet de résonance]

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)



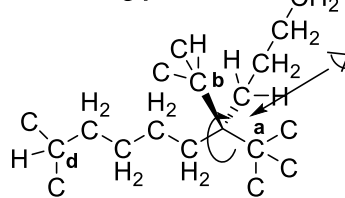
Vos réponses



"S" Mais H devant!

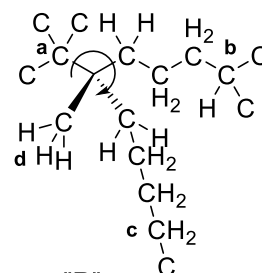
⇒ R

C1



R

C2

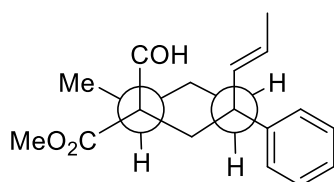


"R"

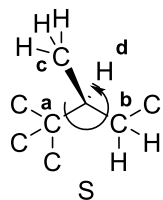
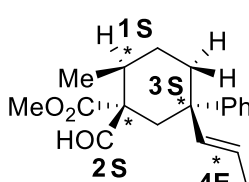
Mais d devant!

⇒ S

C3

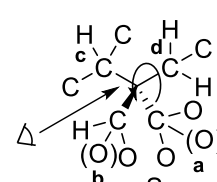


=



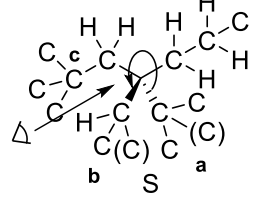
S

C1



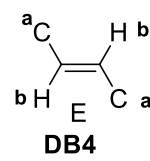
S

C2

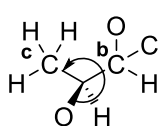
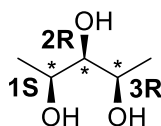


S

C3

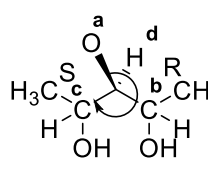


DB4



S

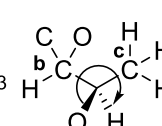
C1



R

C2

R priorité sur S!

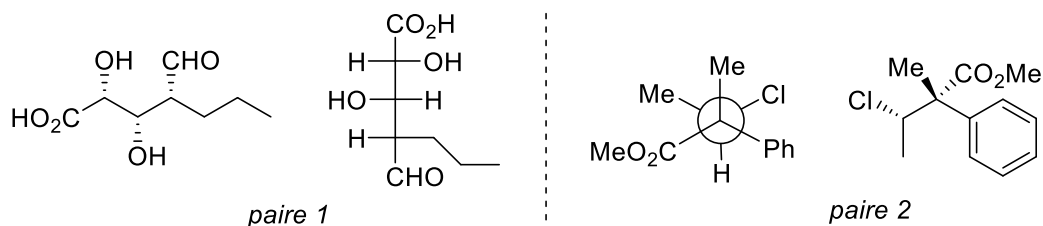


R

C3

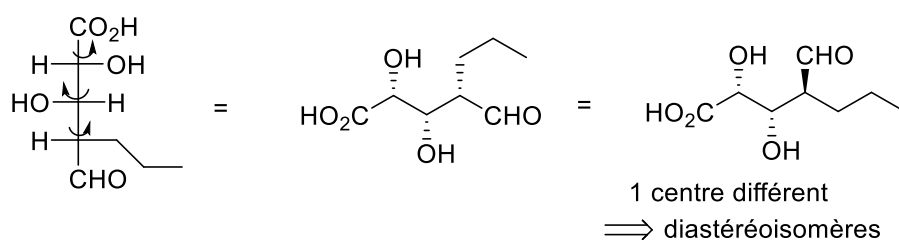
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



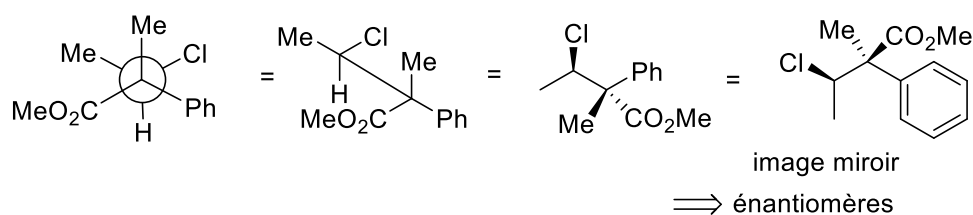
Vos réponses

Paire 1



[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2:

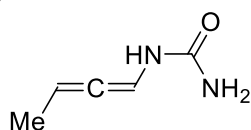


[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 2 centres corrects : 2 points, 1 centre: 1 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

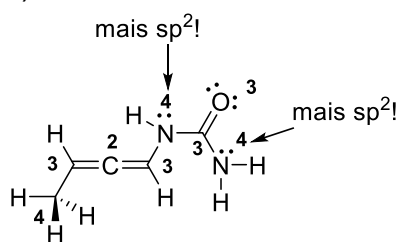
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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 de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Comme dessinée, la structure en trois dimensions de la molécule n'est pas correcte. Comment devrait-elle être corrigée? Indiquer les deux possibilités de structure et la relation entre les deux molécules que vous avez obtenues. Justifier votre réponse en vous basant sur le modèle des orbitales (3 points)



Vos réponses

1)



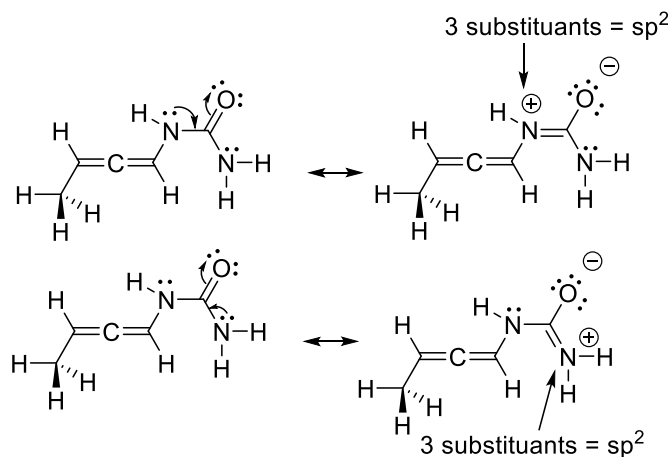
H = s

4 substituants = sp³ (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

3 substituants = sp² (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

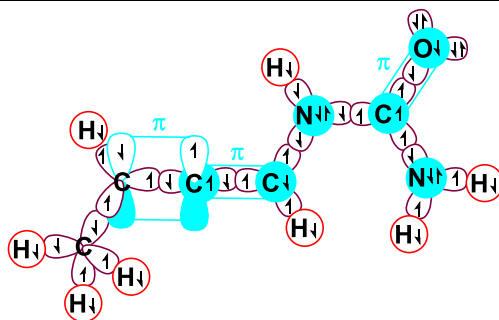
2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



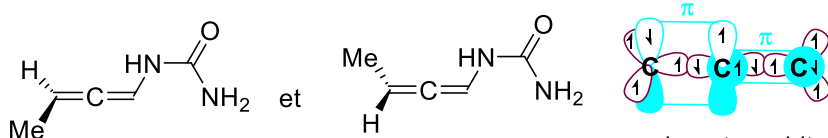
[Barème: 0.5 point pour les H, 1 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1 point, 4-5 atomes corrects : 0.5 points). 0.5 point pour la justification VSEPR. 2 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance]

2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste 0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects. L'angle correct entre les orbitales p sur l'atome de carbone sp n'est pas encore exigé à ce stade]

3)



éantiomères!

angle entre orbitales p: 90°
justifie la structure!

[Barème: 1 point pour les deux structures, 0.5 point pour la relation d'éantiomères, 1.5 points pour les orbitales avec justification]