

Chimie Générale Avancée I-Partie Organique

Jeudi 24 janvier 2019, 8h15 – 11h15- Solutions

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**. 40 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 :/16

Ex. N°3...../10

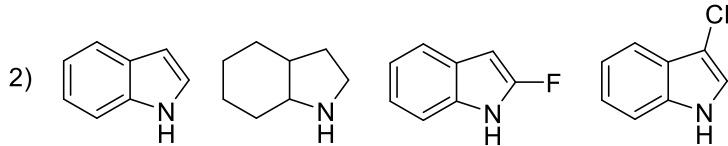
Ex N°2 :/14

Total :/40

Exercice 1 (16 points)

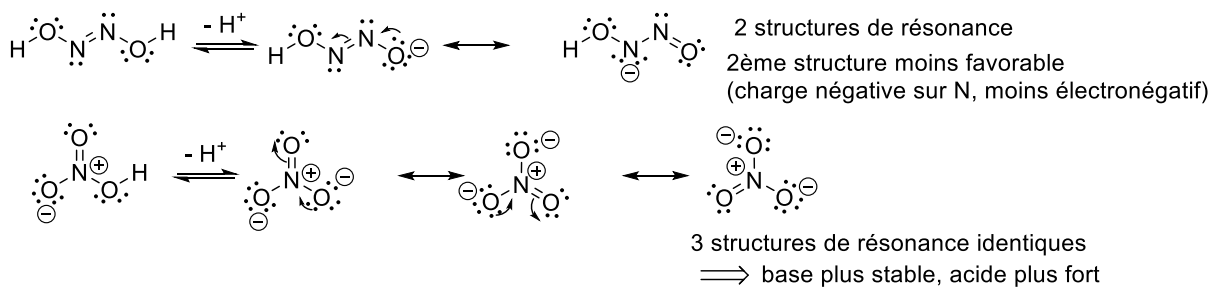
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)

1) $H_2N_2O_2$, HNO_3

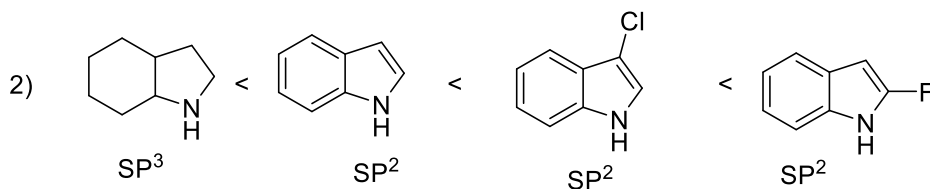


Vos réponses

1) $H_2N_2O_2 < HNO_3$

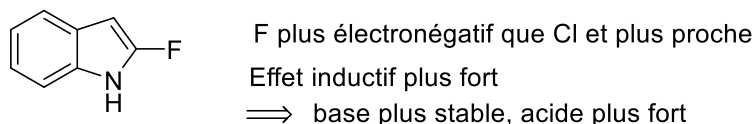
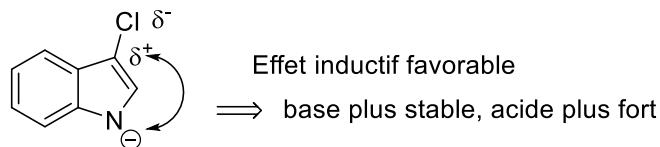


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 3 points pour les résonances (2 points dessin (1 point pour chaque molécule), 1 point justification), cas particulier: si une structure correcte mais moins favorable a été dessinée pour $H_2N_2O_2$, -0.5 point global]



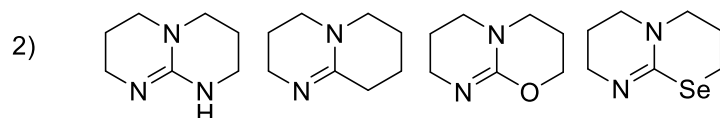
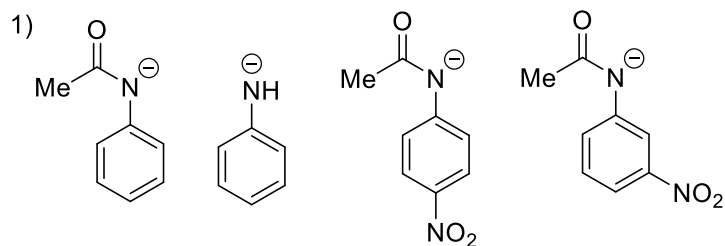
électron mieux stabilisé sur SP^2 , car S plus bas en énergie

\Rightarrow Base plus stable avec SP^2 , acide plus fort

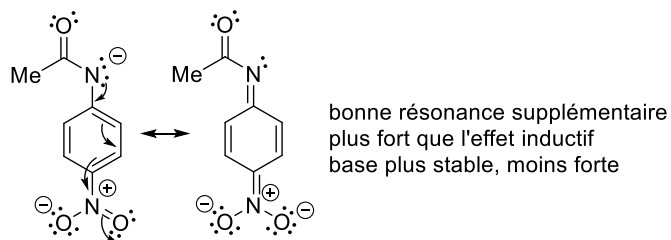
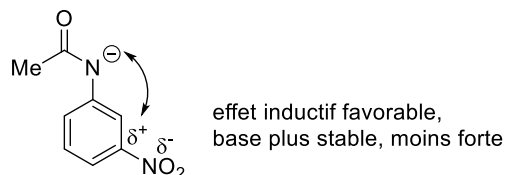
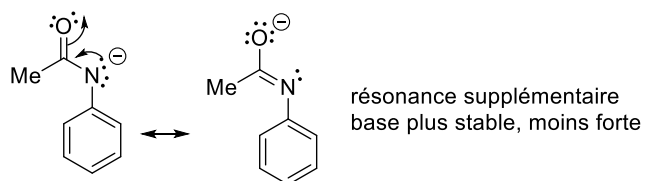
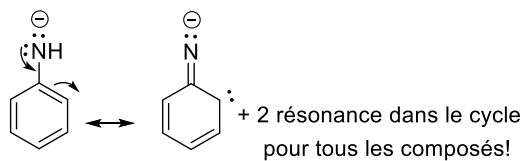
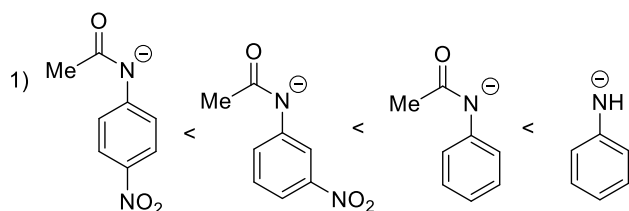


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet d'hybridation avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec structure, 1 point pour les effets de distance et électronégativité]

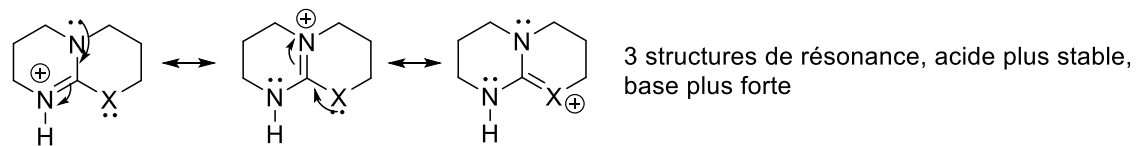
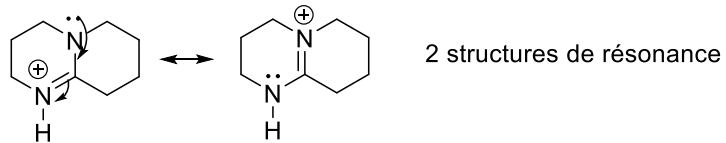
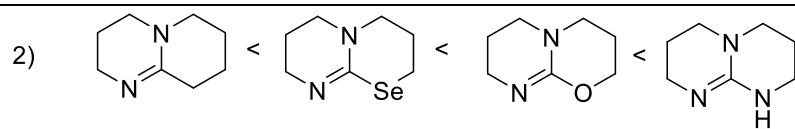
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Vos réponses



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance de l'amide, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance du nitro]

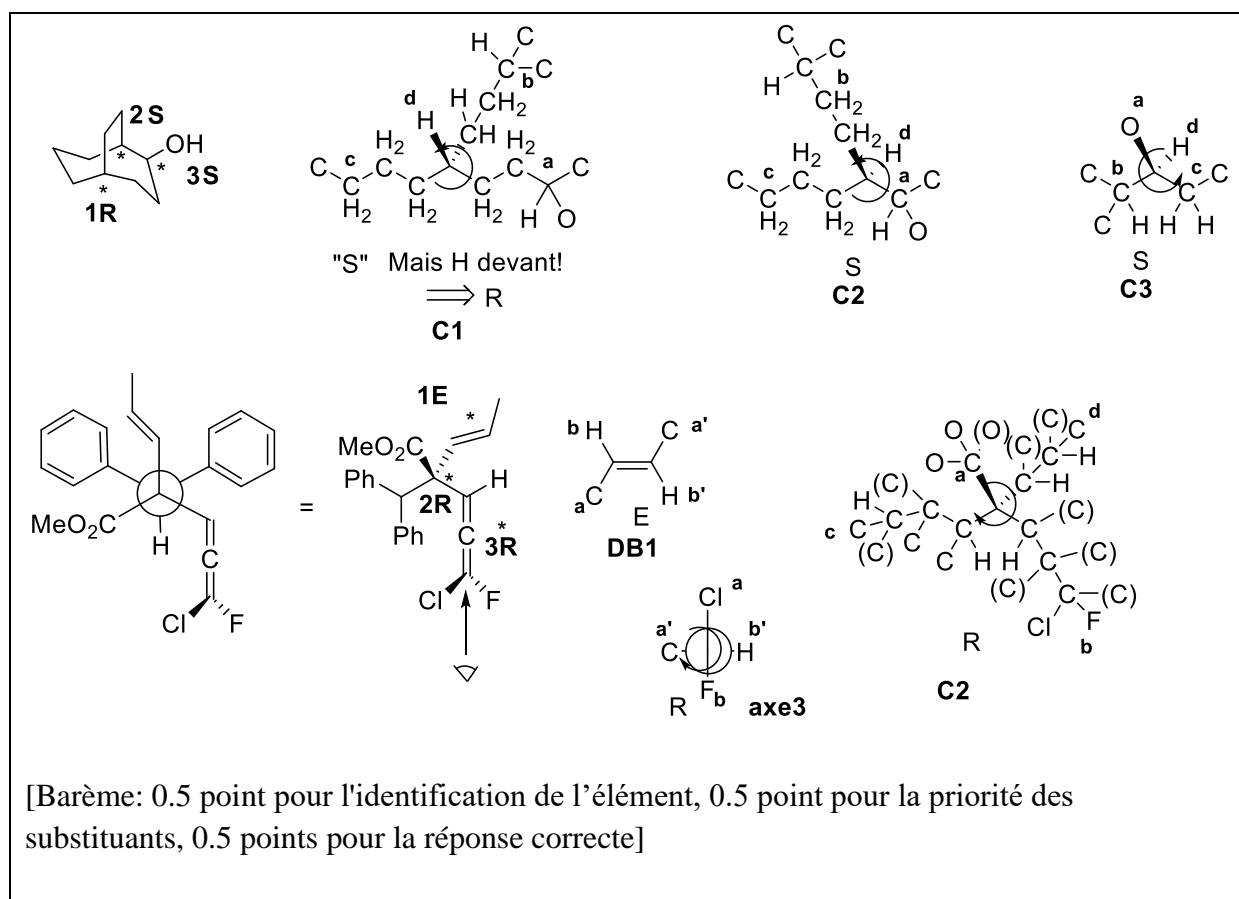
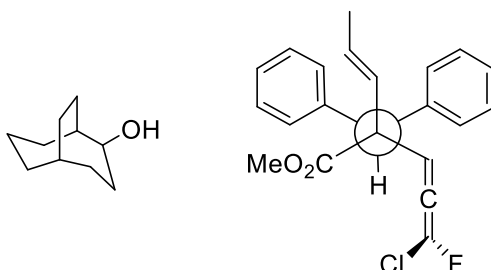


3ème résonance plus faible pour Se (grand atome, mauvaise superposition des orbitales)
 3ème résonance meilleures pour N que O (charge plus sur atome moins électro-négatif)

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 0.5 point pour l'effet de la taille, 0.5 point pour l'effet de l'électro-négativité]

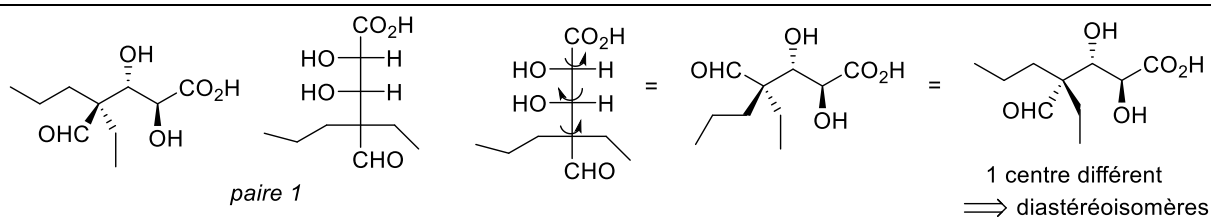
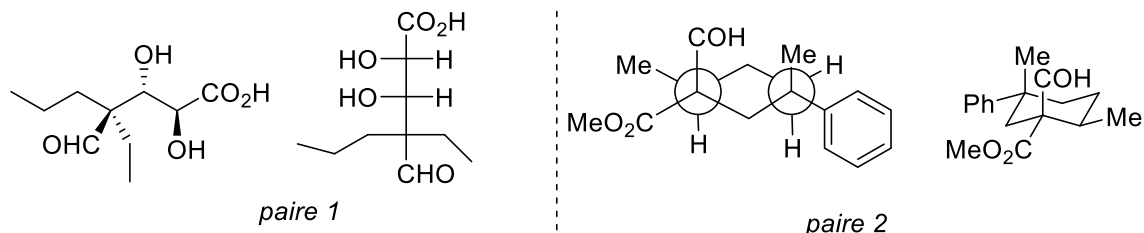
Exercice 2 (14 points)

A/ Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. 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. (9 points)

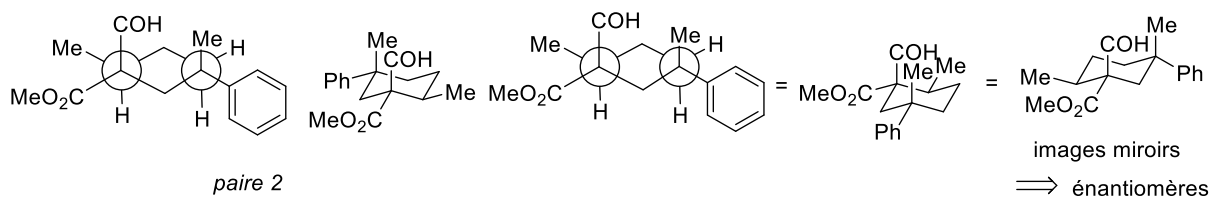


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



[Barème: 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]



[Barème: 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 centres : 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

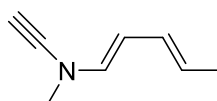
Exercice 3 (10 points)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

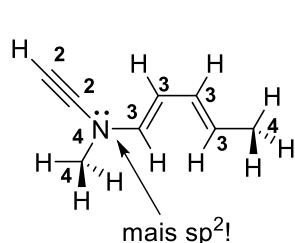
1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez des exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 points)

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) Cette molécule contient deux liaisons simples carbone-carbone. Laquelle des deux est la plus courte? Justifiez votre réponse au moyen de structures de résonance et d'interactions entre orbitales. (4 points)



1)



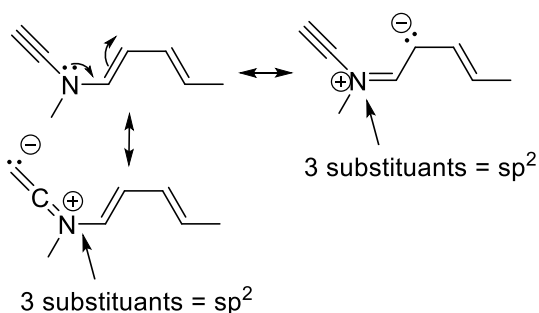
H = s

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

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

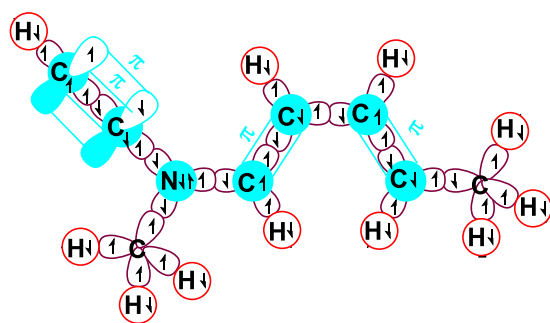
2 substituents = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



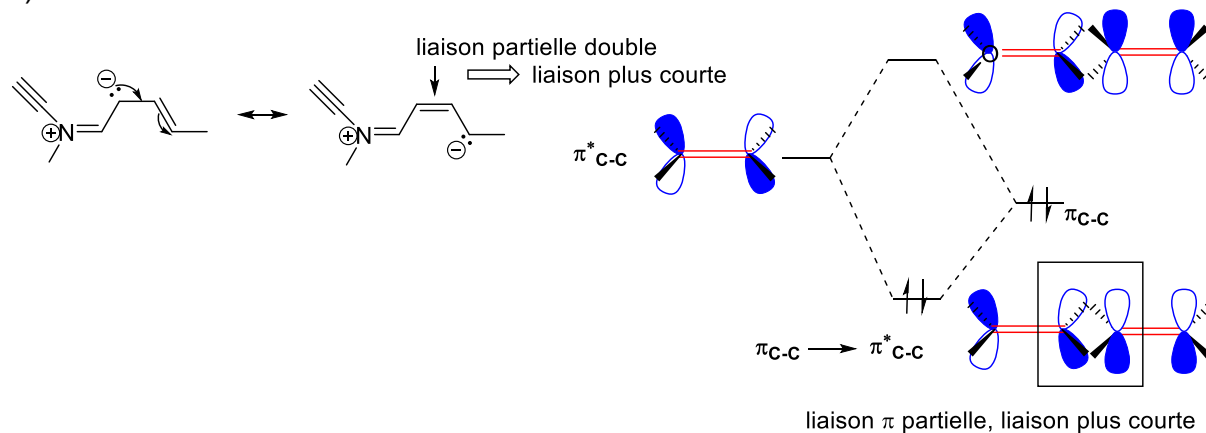
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

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.]

3)



[Barème: 1 point pour la réponse correcte, 1 point pour la justification par structure de résonance, 2 points pour la justification par orbitales (1.5 points dessin, 0.5 point justification) Réponse alternative acceptée: utilisation de la structure de résonance pour dessiner une liaison pi pour justifier la structure]