

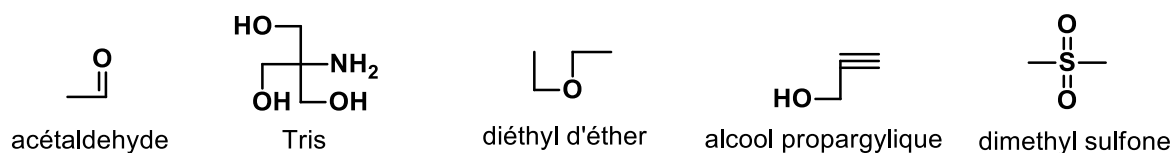
Cours Atomes, ions, molécules et fonctions

Exercices_Séance 23 novembre 2018

Exercice 1 (13 points)

Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise en trois dimensions à l'aide du modèle VSEPR. (11 points)

Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible? (2 points)



Exercice 2 (19 points)

a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution en incluant la structure en trois dimensions pour la formule brute C_3H_5F . (11 points)

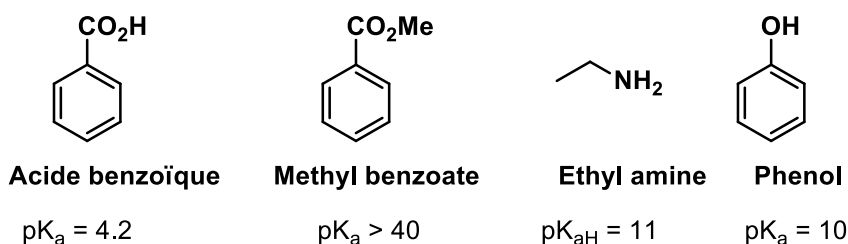
b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet. Pour ceux/celles qui veulent aller plus loin: comment corriger la formule en cas d'éléments pouvant excéder l'octet?

Exercice 3 (12 points)

Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. Indiquez quelles molécules seront dans la phase organique et lesquelles dans la phase aqueuse à chaque pH.

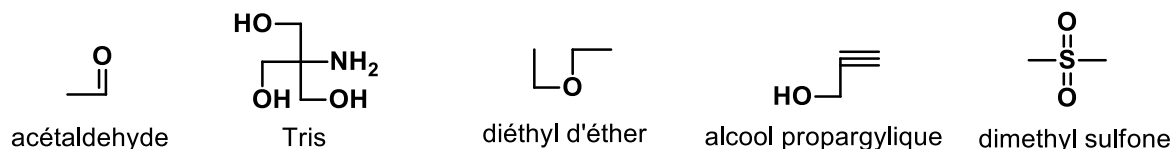


Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

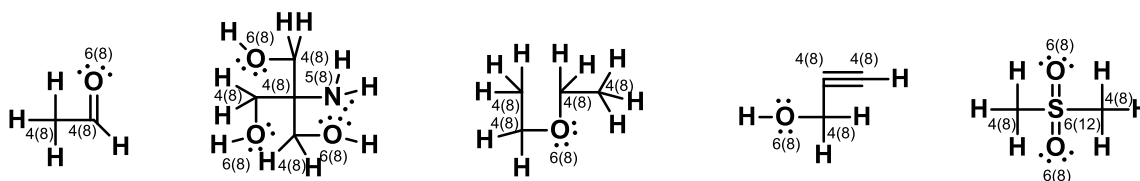
Solutions Exercices_Séance n°1_23 novembre 2018

Exercice 1 (13 points)

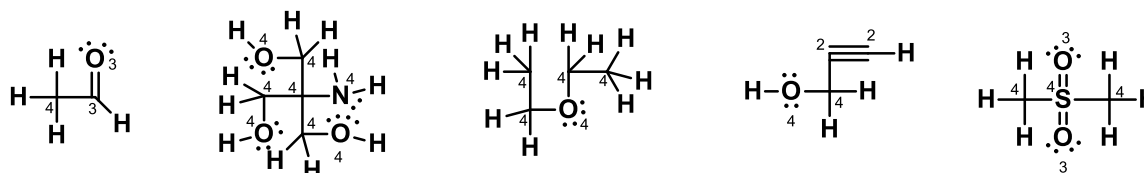
Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise à l'aide du modèle VSEPR. (11 points).



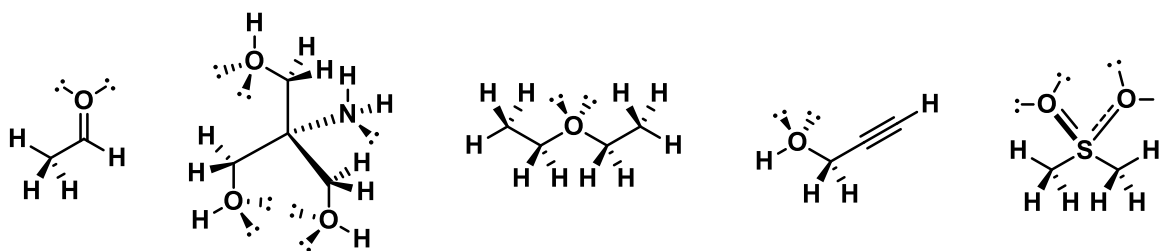
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seuls les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (entre parenthèse, l'exception est l'hydrogène, qui a un électron de valence et 2 électrons pour atteindre la structure de l'hélium (non dessiné pour ne pas surcharger le dessin)). Les électrons de valence sont ceux directement liés à l'atome (les paires d'électrons et un électron de chaque liaison). Pour contrôler l'octet, les 2 électrons des liaisons sont comptés.



Etape 2: Compter le nombre de substituants liés à chaque atome. Attention, les paires d'électrons comptent également comme substituants! (l'hydrogène a seulement un substituant, pas dessiné pour ne pas surcharger le dessin)

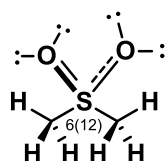


Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 substituants = linéaire). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaînes est la structure en zig-zag ci-dessous.



[Barème : 1 point pour la justification : 4 substituents = tétraédrique, 3 substituents = trigonal, 2 points pour chaque structure (- 1 point par centre incorrect). 11 points au total]

Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible? (2 points)



Comme déjà remarqué lors de l'étape 1, la règle de l'octet n'est pas respectée sur le soufre pour le diméthyl sulfone: il y a 12 électrons! Cela est possible car le soufre appartient à la 3^{ème} rangée, pour laquelle la règle de l'octet n'est plus valable.

[Barème : 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification]

Remarque: Les 3 étapes décrites dans cet exercice sont très importantes en chimie organique et seront réutilisées pratiquement pour tous les exercices, même si elles ne seront plus décrites autant en détails. Avec l'expérience, vous serez capable de passer directement à la structure finale.

Exercice 2 (19 points)

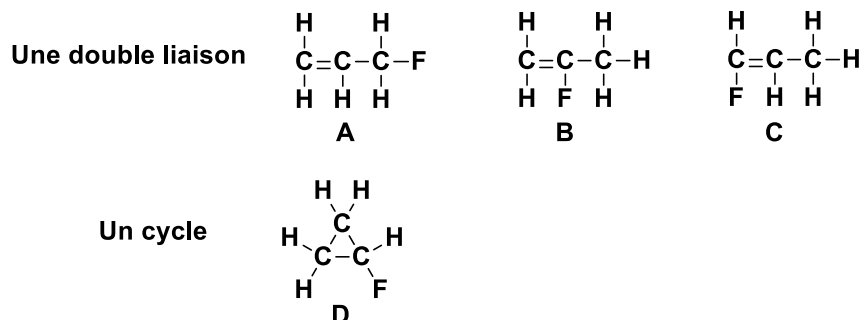
a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution pour la formule brute C_3H_5F . (11 points).

Etape 1 : Valences : C = 4, H = 1, F = 1, Donc 3 atomes avec 4 électrons de valence libre et 6 atomes avec 1 électron de valence libre.

Etape 2 : Degré d'insaturation : $I = (2 + 2 * 3 - 1 * 6) / 2 = 1$: donc un degré d'insaturation (une double liaison ou un cycle).

[barème : 1 point pour la formule et les valences et 1 point pour la réponse]

Etape 3 : Dessiner les connectivités possibles :

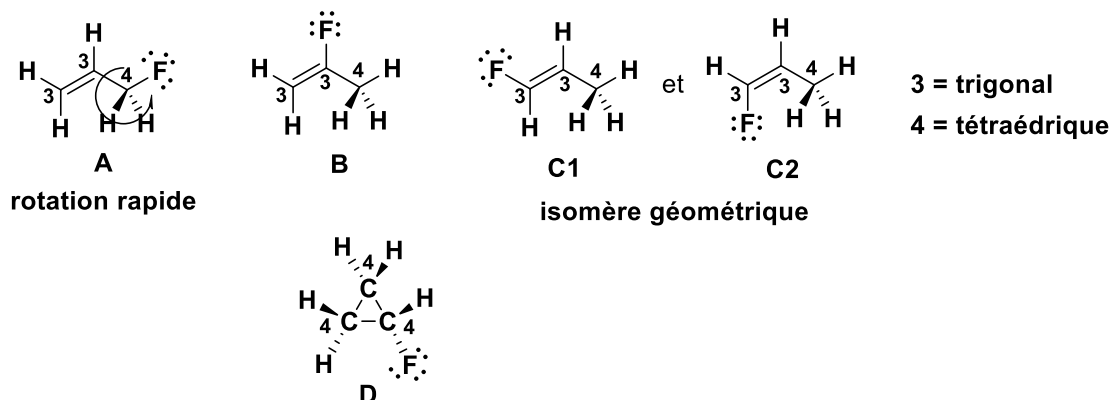


Avec l'aide du degré d'insaturation et des valences, il est possible de dessiner les isomères de constitution, ils doivent contenir soit une double liaison, soit un cycle. La double liaison doit être entre les atomes de carbone, il suffit ensuite de déplacer l'atome de fluor pour obtenir les

différentes possibilités (3 possibilités, déplacer la double liaison conduit au même résultat). Une seule molécule cyclique est possible.

[barème : 1 point par isomère (4 points)]

Etape 4 : Passer en trois dimensions avec VSEPR :



Les carbones avec 3 substituants sont trigonaux, les carbones avec 4 substituants sont tétraédriques. Les structures en 3 dimensions font apparaître également d'autres possibilités d'isomérisie qui seront discutées en détail dans la deuxième partie du cours : les conformations obtenues en tournant autour des liaisons simples (un procédé très rapide à température ambiante qui ne résulte pas en des molécules qui peuvent être isolées) et les isomères de géométrie pour les doubles liaisons, qui sont stables à température ambiante.

[barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 1 point par structure (4 points). La description des isomères de géométrie n'est pas encore requise à ce point du cours]

b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet.

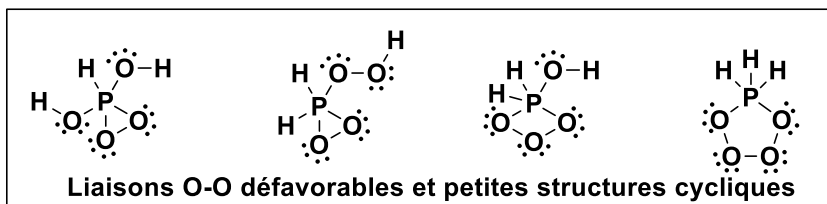
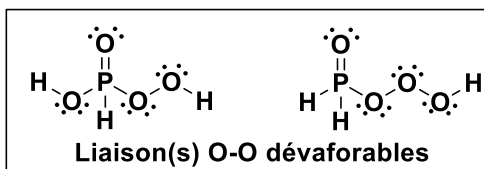
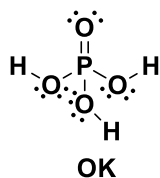
De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3^{ème} rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième rangée, il n'est plus nécessaire de suivre l'octet : la structure de résonance avec des charges n'est pas incorrecte, mais moins importante que celle avec la double liaison $\text{P}=\text{O}$.

En tenant compte du fait que le phosphore peut accepter plus d'électrons que l'octet, on peut également appliquer la formule pour le degré d'insaturation, mais avec deux valeurs différentes pour le nombre de liaisons pour P : 3 et 5. Dans le cas d'une valence à 5, le nombre à rajouter est 3 par atome (en général, ce nombre est valence-2). On obtient alors les résultats suivants pour H_3PO_4 : pour P avec 3 liaisons : $(2 + 1 \cdot 1 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 0$ et pour P avec 5 liaisons : $(2 + 1 \cdot 3 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 1$. En regardant les solutions, on voit que cela est effectivement correct (Attention : pour la structure de résonance contenant les charges +/-, il faut également compter une liaison ionique entre le plus et le moins !)

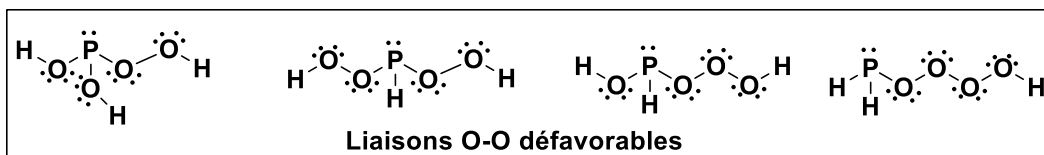
Finalement, un autre fait important non discuté en cours est que les liaisons entre atomes de taille très différentes sont faibles et défavorables (liaison $\text{P}-\text{H}$), ce qui renforce encore l'instabilité de certains isomères.

[barème : 1 point par structure correct + 1 point pour l'analyse (6 points), 2 points pour la structure la plus stable avec justification. -0.5 point global si les structures avec séparation de charge sont utilisées.]

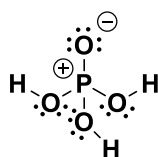
1) Avec 5 liaisons et sans paire d'électrons sur P (possible pour la 3ème rangée!).



2) Avec 3 liaisons et une paire d'électrons sur P.



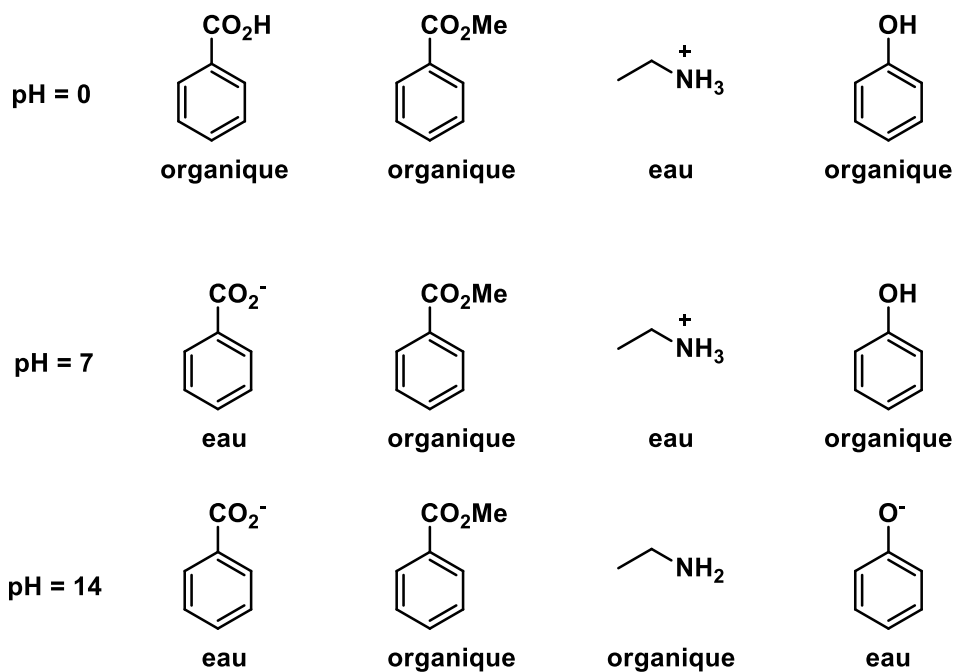
Structure de résonance également correcte mais moins importante:



Exercice 3 (12 points)

Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. Indiquez quelles molécules seront dans la phase organique et lesquelles dans la phase aqueuse à chaque pH.



Les structures résultent directement de la définition de pK_a et pK_{aH} :

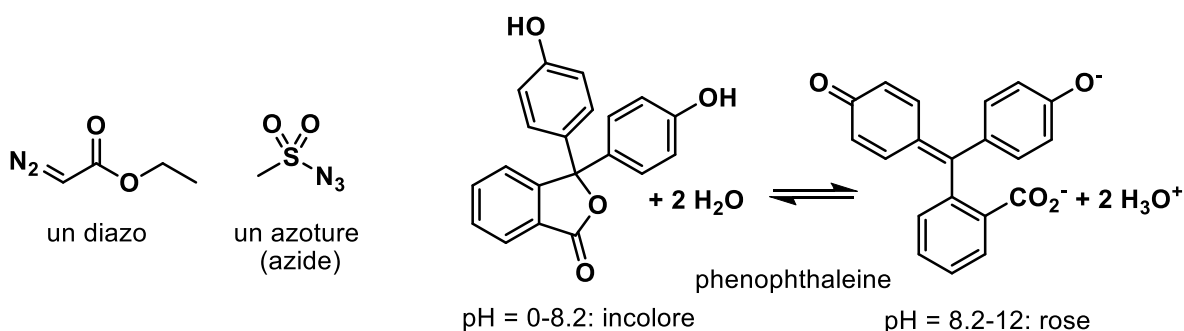
Le groupe fonctionnel est protoné si le pH est plus bas que le pK_a ou le pK_{aH} . Si le pK_a est donné, cela signifie que la structure dessinée est protonée. Si le pK_{aH} est donné, cela signifie que la structure déprotonée est dessinée !

[barème : 0.5 point pour chaque structure correcte et 0.5 point pour la phase]

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I
Exercices_Séance n°2, 4 décembre 2018

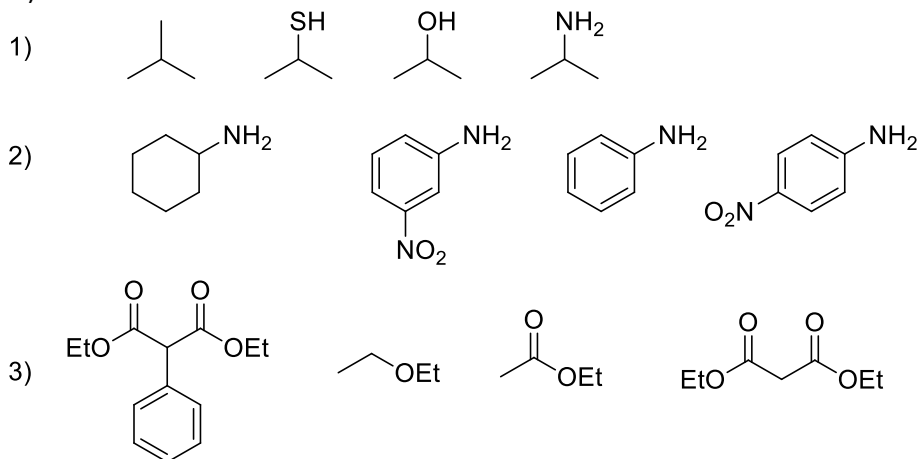
Exercice 1 (25 points)

- 1) Déterminer l'état d'oxidation des atomes pour le composé diazo et l'azoture (6 points)
- 2) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour toutes les molécules. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. (16 points)
- 3) La phénophthaleine est un indicateur utilisé dans les TP pour les titrations: essayez de rationaliser pourquoi cette molécule est incolore en milieu acide et colorée en milieu basique en vous basant sur votre analyse des structures de résonance. (Indication: penser au modèle de l'électron dans une boîte) (3 points)



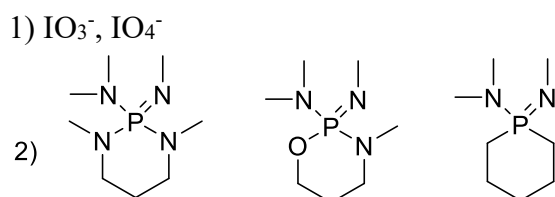
Exercice 2- Examen AIMF 2014-2015 (12 points)

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



Exercice 3- Examen AIMF 2016-2017 (8 points)

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



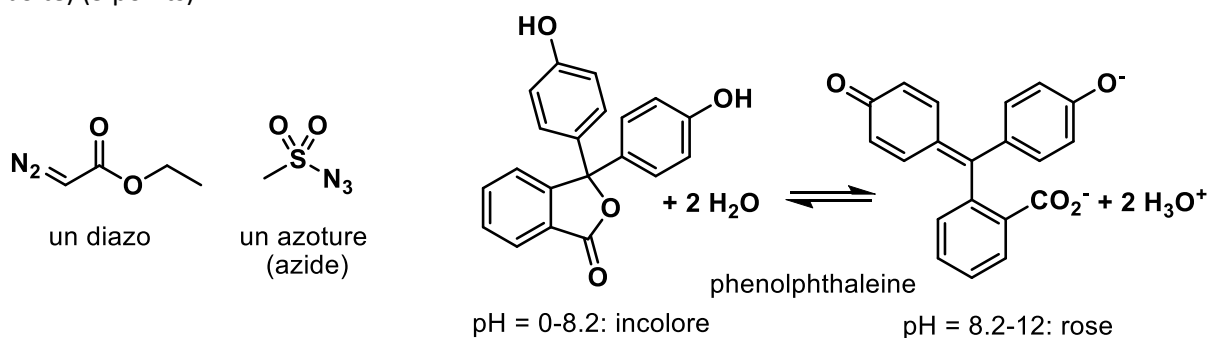
EPFL ISIC
Prof. Jérôme Waser
Bât BCH 4306
CH 1015 Lausanne

Téléphone: +4121 693 93 88
Fax : +4121 693 97 00
E-mail : jerome.waser@epfl.ch
Site web : <http://lcsso.epfl.ch>

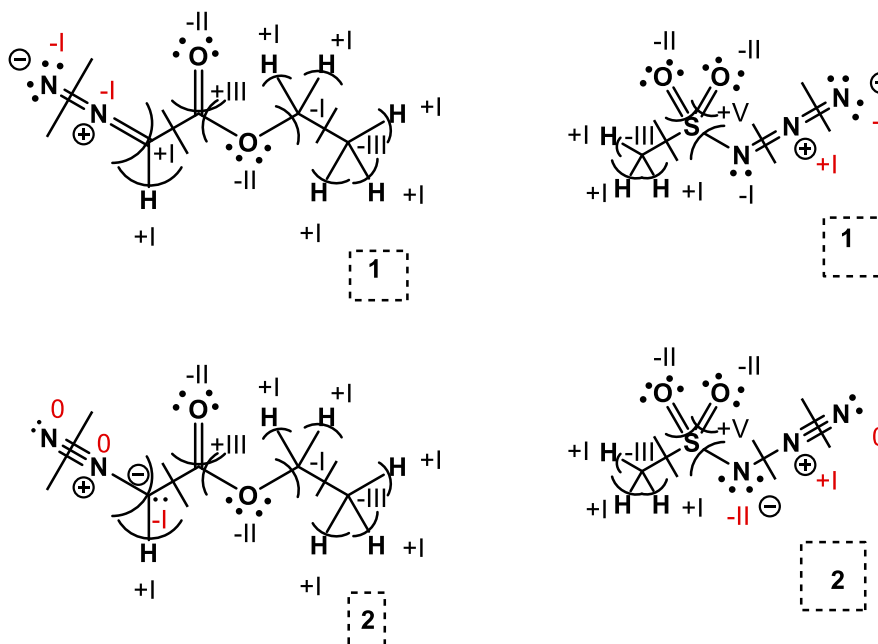
Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I
Exercices_Séance n°2 4 décembre 2018- Solutions

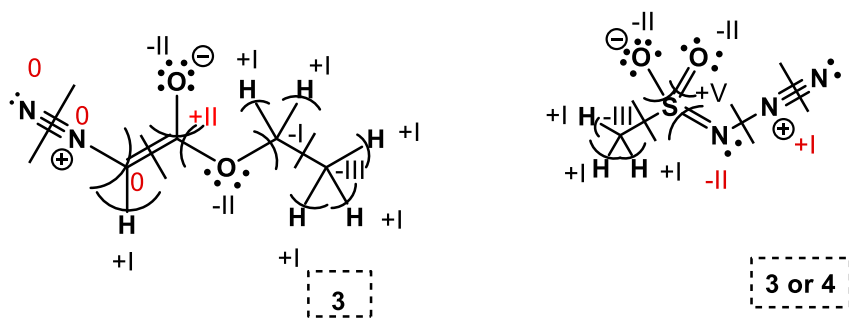
Exercice 1 (25 points)

- 1) Déterminer l'état d'oxidation des atomes pour le composé diazo et l'azoture (6 points)
- 2) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour toutes les molécules. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. (16 points)
- 3) La phénolphthaleine est un indicateur utilisé dans les TP pour les titrations: essayez de rationaliser pourquoi cette molécule est incolore en milieu acide et colorée en milieu basique en vous basant sur votre analyse des structures de résonance. (Indication: penser au modèle de l'électron dans une boîte) (3 points)



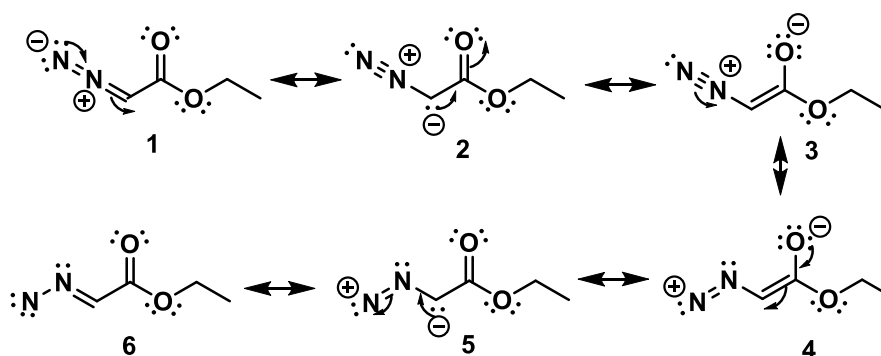
1)



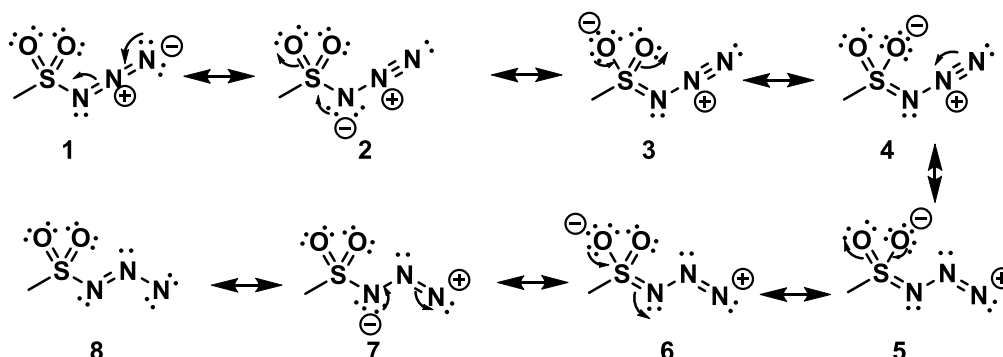


Les électronégativités relatives des atomes ($O = 3.5$, $N = 3.0$, $C = 2.5$, $S = 2.5$, $H = 2.1$) permettent d'attribuer les électrons, et de déterminer les états d'oxydation (barème 3 points par molécule). Il faut faire attention de prendre en considération la charge formelle sur les atomes. Il est intéressant de constater que l'état d'oxydation sur les atomes change en fonction de la structure de résonance, permettant de déduire des propriétés des molécules qui ne sont pas visibles si on considère uniquement une structure de résonance.

2)

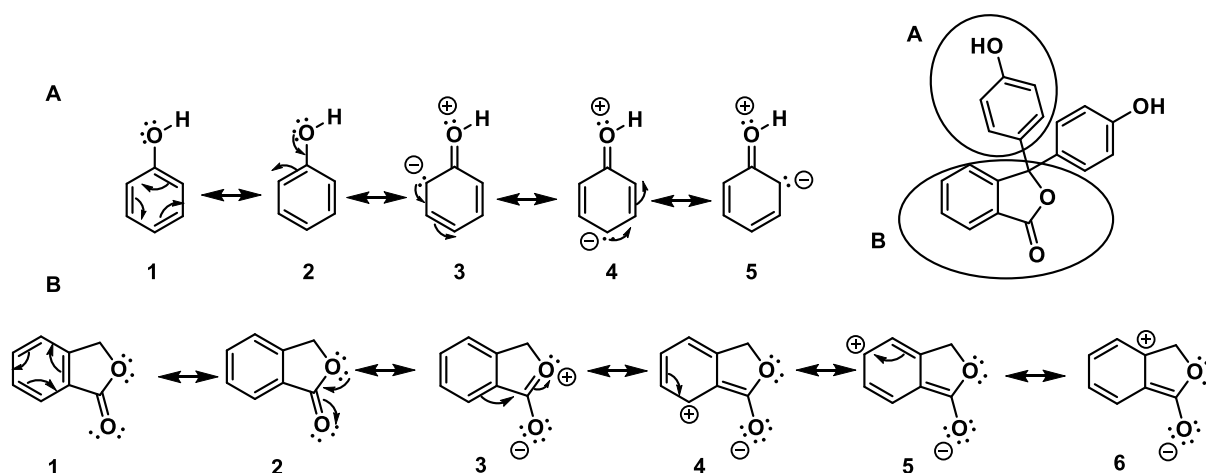


Importance: $3 > 1 > 2 > 6 > 4 > 5$ Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures 1-3 sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures 4-6, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative ($O > N > C$). 6 est favorisé par rapport à 4-5, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible.



Importance: $3 = 4 > 1 \approx 2 > 8 > 5 = 6 > 7$ Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures 1-4 sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures 5-8, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative ($O > N$). 8 est favorisé par rapport à 5-7, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres

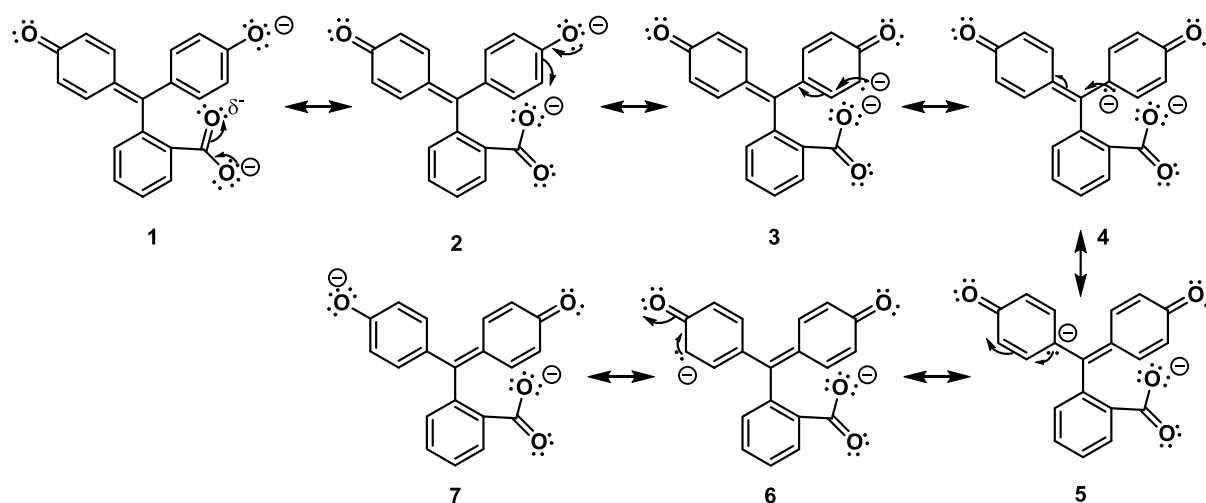
structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible.



Pour cette molécule plus complexe, il est judicieux d'analyser séparément les systèmes conjugués contenant des doubles liaisons et des atomes d'oxygène. On a alors un système **A** qui apparaît deux fois, et un système **B** qui apparaît une fois.

Pour le système **A**, Importance: $1=2 > 3=4=5$ Les résonances **1** et **2** sont neutres et équivalentes et décrivent la structure aromatique du benzène. Les structures **3** à **5** nécessitent de générer 2 charges, elles sont donc beaucoup moins importantes, mais permettent cependant d'identifier les positions nucléophiles du cycle benzène.

Pour le système **B**, Importance : $1=2 > 3 > 4-6$ Les structures **1-2** sont quasiment identiques et très favorables car neutres et décrivent l'aromaticité du benzène. Les autres structures nécessitent la création de 2 charges et sont donc moins importantes. La structure **3** décrit la résonance de l'ester et ne nécessite pas de briser le cycle aromatique du benzène. Les structures de résonance **4-6** sont comparables et nécessitent de briser l'aromaticité du benzène. Elles sont donc moins favorables, mais permettent cependant d'identifier des positions légèrement électrophiles sur le cycle benzène.



résonances dans les cycles benzènes: identiques à l'autre forme!

La forme doublement déprotonée de la phéno|phthaléine est hautement conjuguée : seulement des structures de résonances choisies sont donc dessinées. Comme la molécule est déjà chargée 2 fois, cela ne fait pas vraiment sens de générer plus de charges. Comme pour la molécule précédente, les structures de résonance à l'intérieur du cycle benzène sont naturellement les plus favorisées : elles n'ont pas été redessinées dans ce cas. Pour les autres structures, on a: $1=2 > 3=4=5=6$. Les structures **1** et **2** sont identiques et décrivent la stabilisation du ion carboxylate. Les structures **1** et **7** sont également presque identiques et dérivent la stabilisation très particulière du phénolate. Cette

stabilisation très forte de la base permet de comprendre pourquoi une molécule doublement déprotonée peut être observée! Les autres structures de résonance nécessitent de briser le cycle aromatique et amène une charge négative sur l'atome de carbone moins électronégatif. Elles sont donc moins favorables, mais permettent quand même d'identifier des positions nucléophiles sur les cycles aromatiques. (Barème 4 points pour chaque molécule)

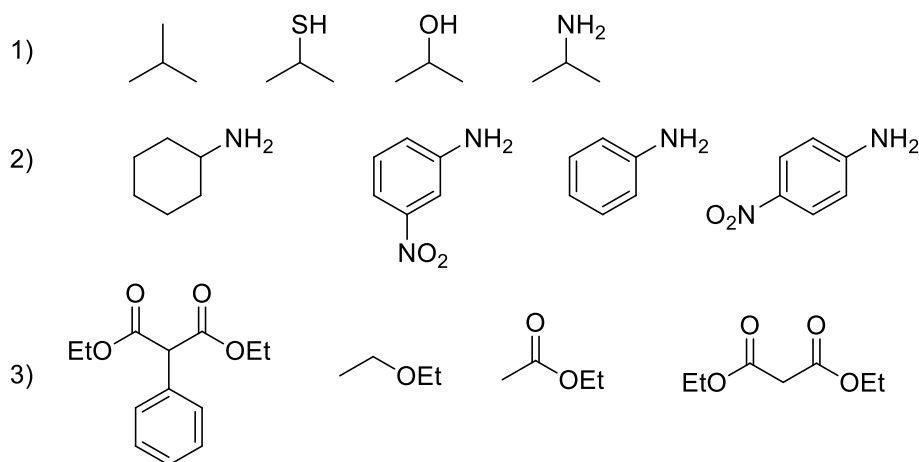
3)

La question sur la couleur nécessite de faire le lien avec la première partie du cours AIMF et les solutions de l'équation de Schrödinger pour la molécule dans la boîte. Lors du cours, il a été vu que les énergies possibles étaient inversement proportionnelles au carré de la longueur de la boîte. Plus la boîte est grande et plus les états d'énergies seront donc bas et rapprochés l'un de l'autre. A partir d'une certaine longueur, l'énergie nécessaire pour changer de niveau d'énergie va passer de la zone UV à visible. En regardant les structures de résonance de la forme neutre et basique de la phéno~~l~~phthaléine, on voit que la délocalisation est beaucoup plus étendue pour la dernière. La « boîte » devient donc plus grande et la lumière visible peut être absorbée. (3 points)

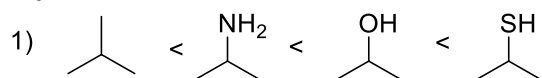
Exercice 2 (12 points)

Remarques : Les solutions indiquées ci-dessous correspondent au minimum nécessaire pour obtenir le maximum de points à l'examen. Il n'est en effet pas du tout nécessaire de justifier avec de longues phrases quand quelques mots clés peuvent suffire !

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



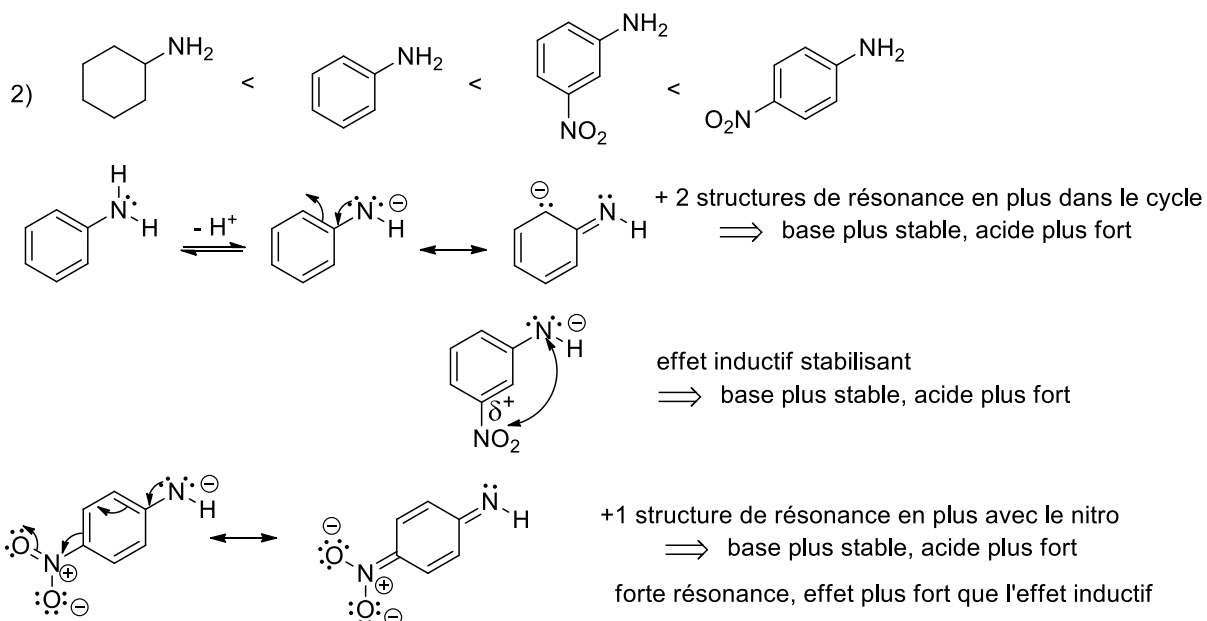
Réponses



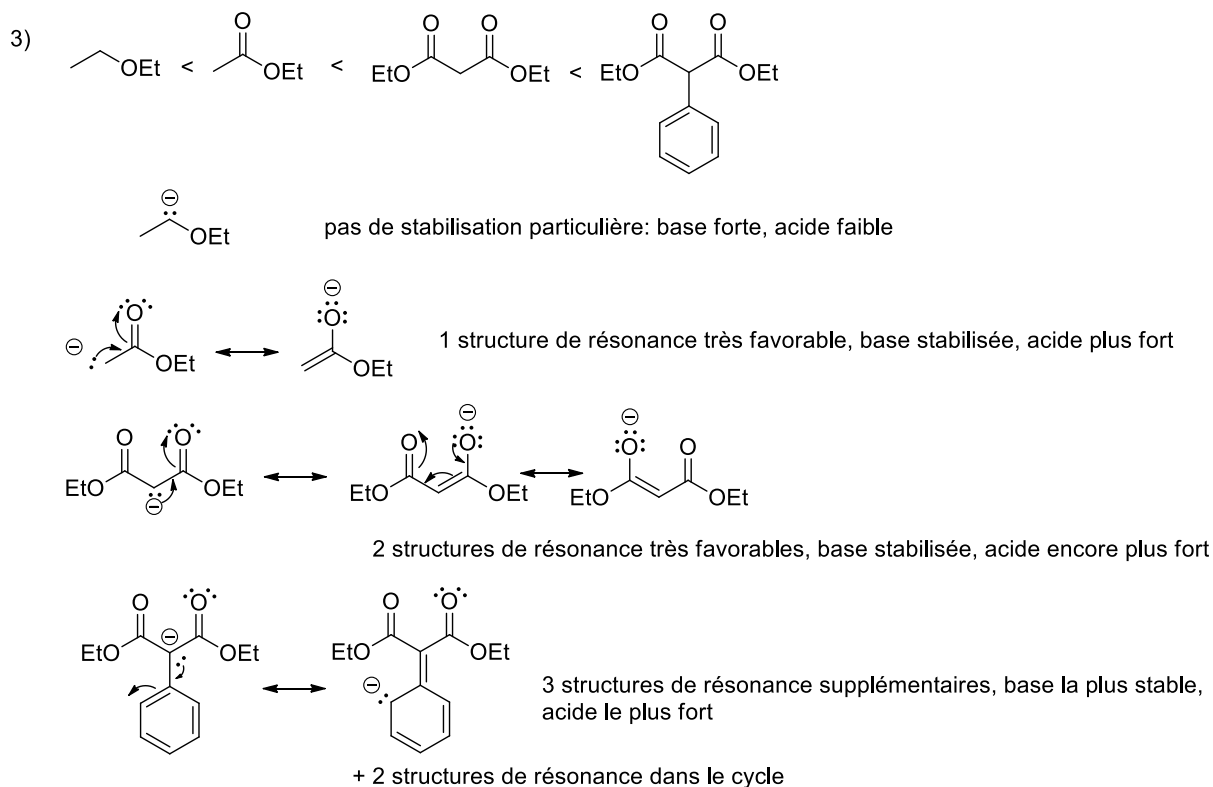
1) Electronegativité: charge plus stable sur atome électronégatif, acide plus fort: C < N < O

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]

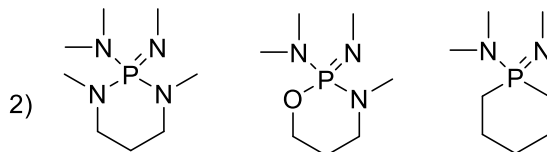


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 2 points pour les structures. Justification par effet inductif : 1 point global : correct, mais moins important]

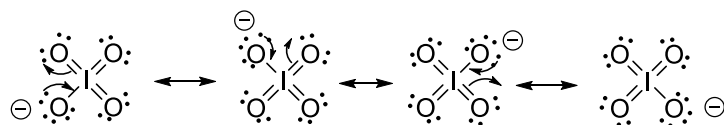
Exercice 3- Examen AIMF 2016-2017 (8 points)

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

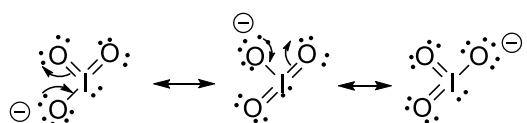
1) IO_3^- , IO_4^-



1) $\text{IO}_4^- < \text{IO}_3^-$

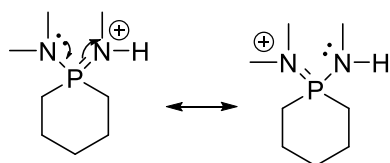
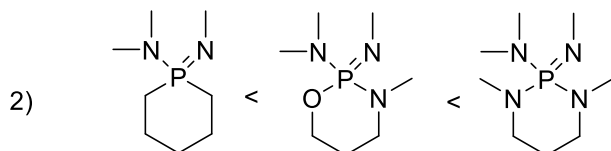


4 structures de résonance
base très stable, très faible

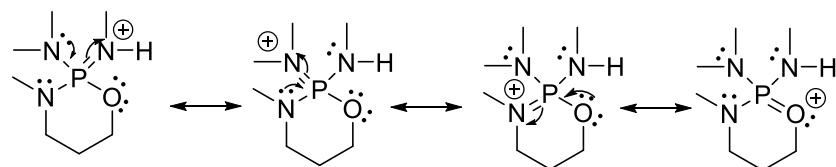


3 structures de résonance
base moins stable, plus forte

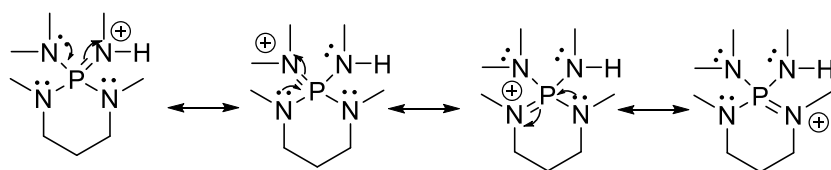
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 2 points pour les dessins]



2 structures de résonance



4 structures de résonance
acide plus stable, base plus forte



4 structures de résonance
la dernière avec + sur N, moins électronégatif que O
acide encore plus stable, base encore plus forte

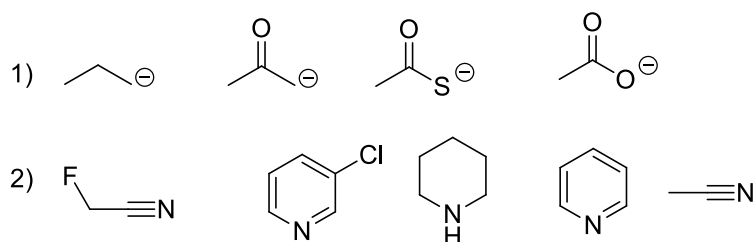
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]

Chimie générale avancée I

Exercices_Séance n°3_11 décembre 2018

Exercice 1- Examen AIMF 2015-2016 (8 points)

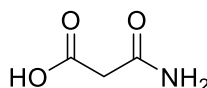
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Exercice 2- Examen AIMF 2016-2017 (10 points)

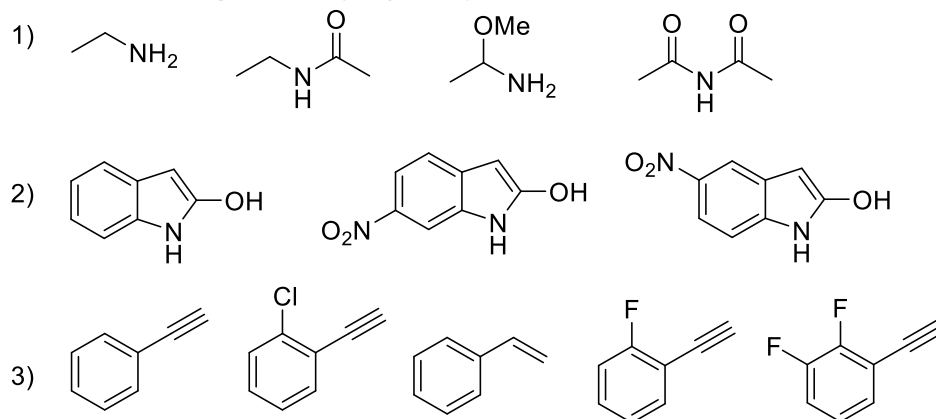
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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. (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) Le modèle de Lewis pour dessiner les molécules est limité. En utilisant les structures de résonance et les interactions entre orbitales, il est possible d'obtenir des structures plus proches de la réalité. Dans la molécule ci-dessous, quelles liaisons simples et doubles dévieront de leur longueur standard? Essayer de classer l'importance de ces déviations en utilisant les structures de résonance **et** le modèle des orbitales. (4 points)



Exercice 3-Examen AIMF 2016-2017 (12 points)

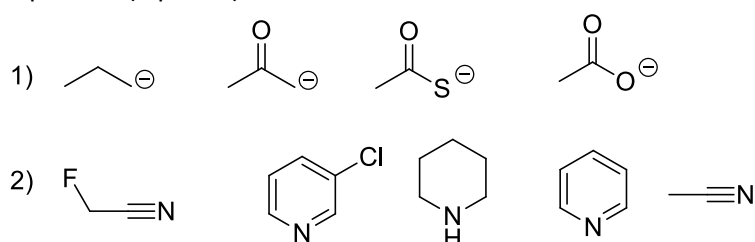
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



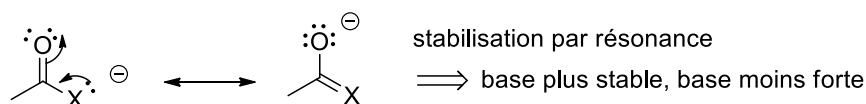
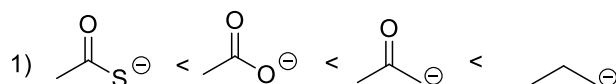
Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°3_11 décembre 2018- Solutions

Exercice 1 (8 points, examen 2015-2016)

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



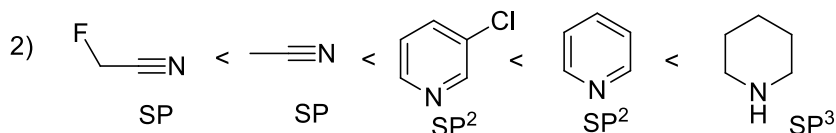
Réponses



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

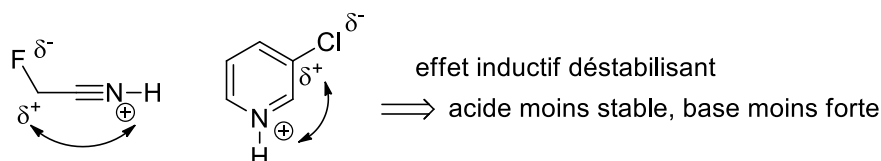
Taille des atomes: $S > O$ (changement de rangée), charge négative mieux stabilisée sur S, base moins forte (domine sur l'électronégativité lors d'un changement de rangée)

[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

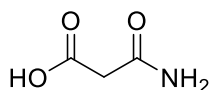


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour les hybridations avec justification, 1.5 points pour l'effet inductif avec justification]

Exercice 2 (10 points, examen 2016-2017)

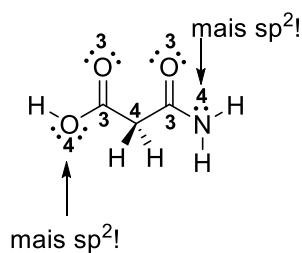
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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. (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) Le modèle de Lewis pour dessiner les molécules est limité. En utilisant les structures de résonance et les interactions entre orbitales, il est possible d'obtenir des structures plus proches de la réalité. Dans la molécule ci-dessous, quelles liaisons simples et doubles dévieront de leur longueur standard? Essayer de classer l'importance de ces déviations en utilisant les structures de résonance **et** le modèle des orbitales. (4 points)



Réponses

1)

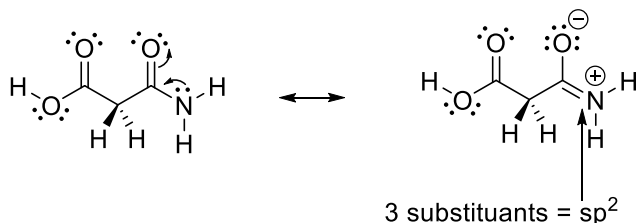
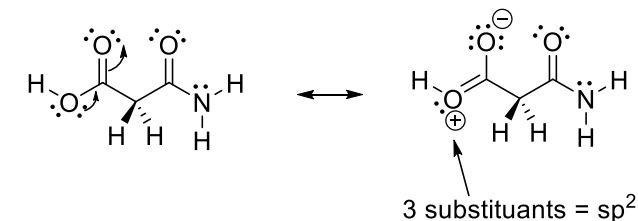


H = s

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

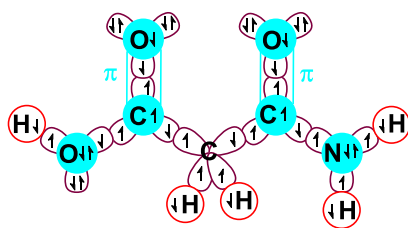
3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



[Barème: 1 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1 point, 4-5 atomes corrects : 0.5 points, l'ensemble des H compte comme 1 atome). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1.5 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance (0.5 point par résonance, 0.5 point pour justification)]

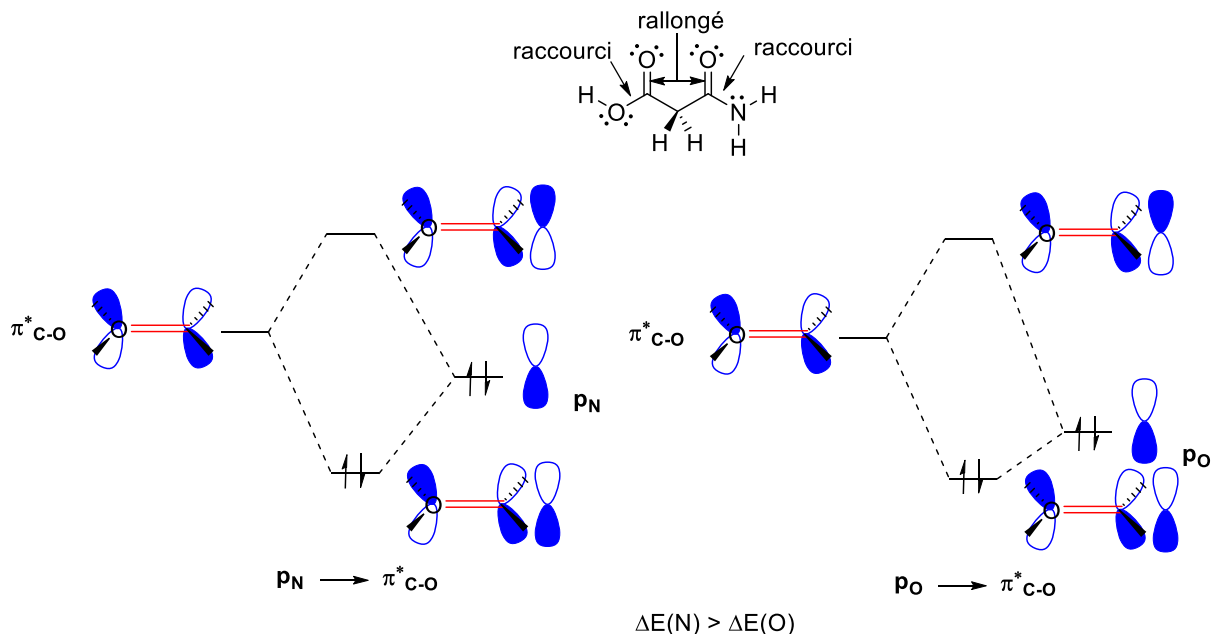
2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste 0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)

Avec les structures de résonance, on remarque que les doubles liaisons C=O deviennent partiellement une liaison simple et donc se rallongent, et les liaisons C-O et C-N de l'ester et de l'amide deviennent partiellement doubles, donc plus courtes. Cette effet est plus fort pour l'amide, car une charge plus est plus stabilisée sur l'azote moins électronégatif.

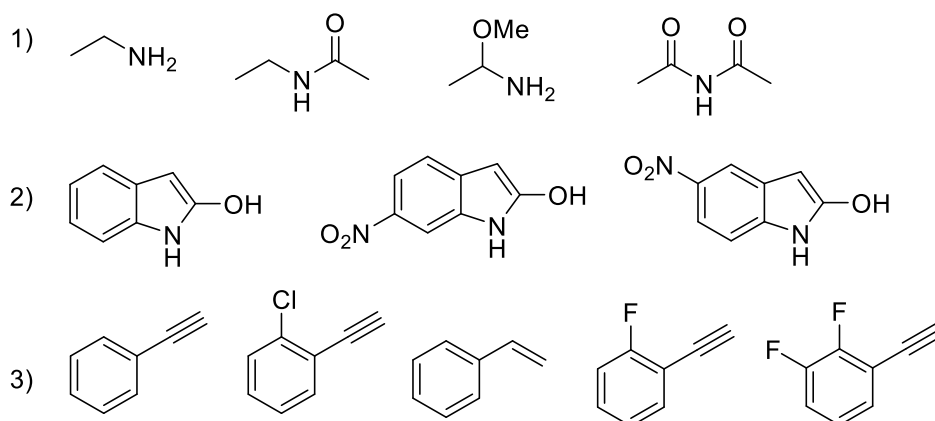


Par les orbitales, on arrive à la même conclusion : formation d'une double liaison partielle par interaction p_N/p_O avec $\pi^*_{C=O}$, l'interaction est plus forte pour N, car les orbitales sont plus proches en énergie.

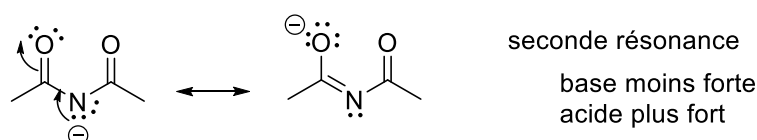
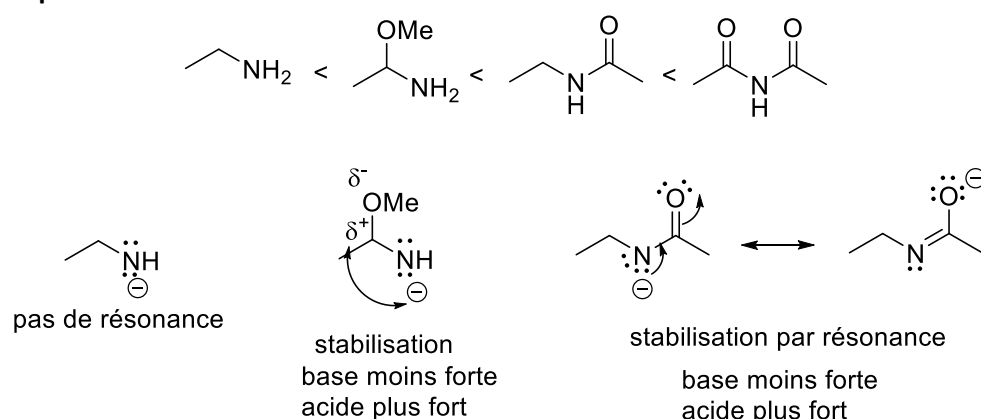
[Barème: 1 point pour les changements de structure corrects, 1 point pour la justification par structure de résonance pour les doubles liaisons et l'effet plus fort de l'azote, 2 points pour la justification par orbitales (1.5 points dessin, 0.5 point justification)]

Exercice 3-Examen AIMF 2016-2017 (12 points)

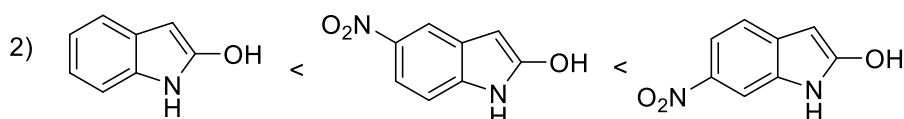
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). Justifiez vos réponses. (12 points)



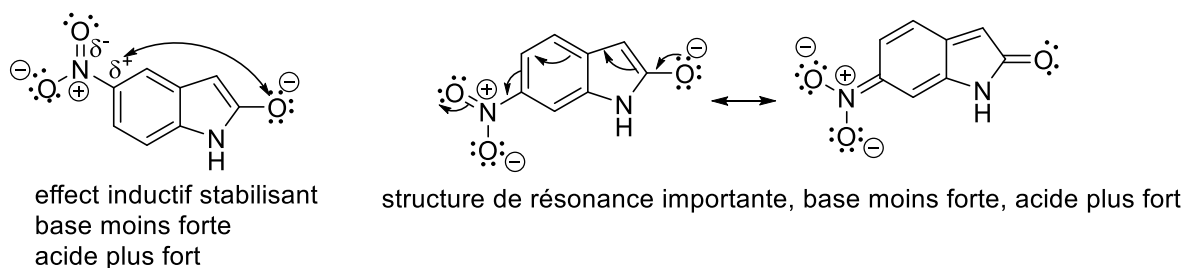
Réponses



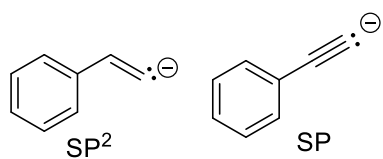
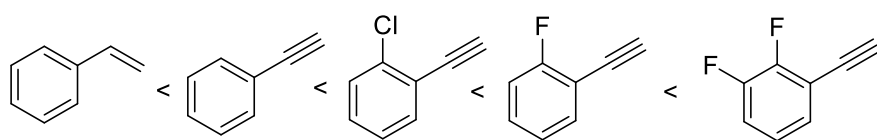
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif (0.5 point dessin, 0.5 point justification), 2 points pour les résonances (1.5 point dessin, 0.5 point justification)]



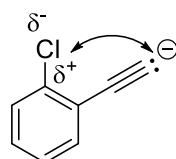
OH considéré (plus acide que NH à cause de l'électronégativité)



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif avec justification (0.5 point dessin, 0.5 point justification), 2 points pour les structures de résonance avec justification (1.5 point dessin, 0.5 point justification)]



charge sur SP mieux stabilisée (plus de S, plus stable), base plus stable, acide plus fort



effet inductif stabilisant
base moins forte, acide plus fort
effet plus fort pour F ($EN(F) > EN(Cl)$),
augmente avec le nombre de F

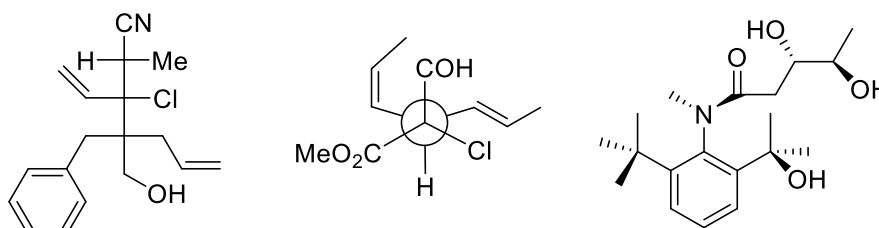
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'hybridation avec justification, 2 points pour l'effet inductif : 1 point dessin, 0.5 EN, 0.5 nombre]

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°4_14 décembre 2018

Exercice 1 (15 points, examen 2016-2017)

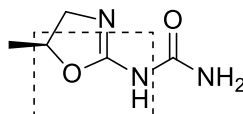
Dans les molécules suivantes, indiquez les stéréocentres et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces stéréocentres en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z en indiquant chaque fois la priorité des substituants. (15 points)



Exercice 2- Examen AIMF 2015-2016 (10 points)

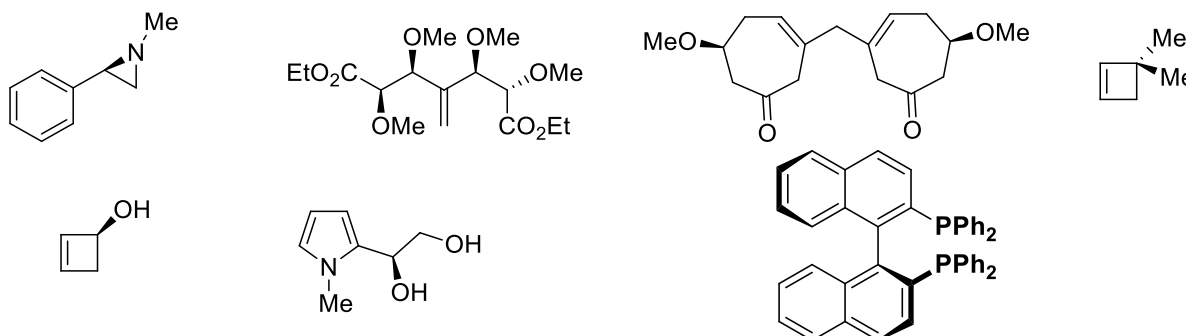
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)



Exercice 3 (20 points)

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue. (20 points)

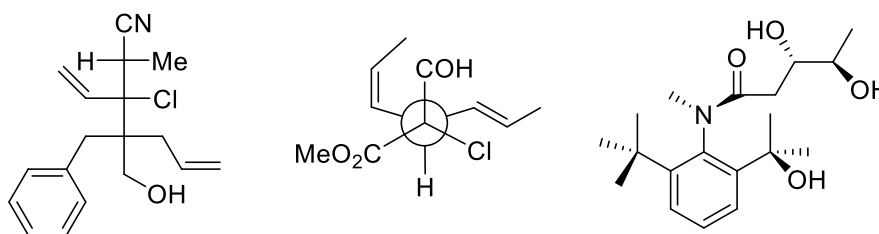


Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°4_14 décembre 2018-solutions

Exercice 1 (15 points)

Dans les molécules suivantes, indiquez les stéréocentres et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces stéréocentres en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z en indiquant chaque fois la priorité des substituants. (15 points)



Rappelle des règles CIP:

1. On classe les groupes par « priorité » décroissante ($a > b > c > d$)
2. On place le substituant de plus faible priorité (d) le plus loin possible de l'œil de l'observateur
3. On observe la séquence a puis b puis c. Si le défilé est dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus). Dans le sens contraire, la configuration est S (sinister).

Règles de classements:

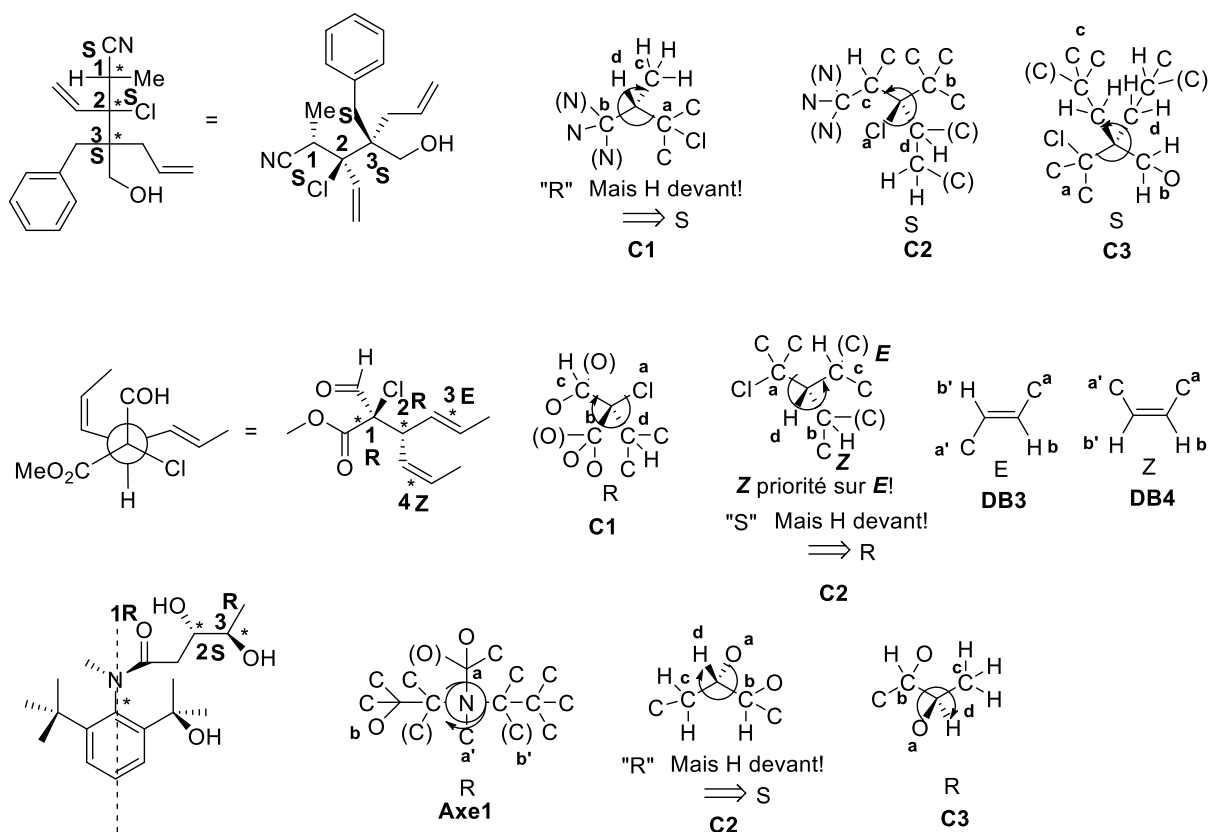
Règle 1: on examine la nature des atomes directement liés au stéréocentre. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible. Le poids moléculaire décide ensuite de la priorité des isotopes. Une paire d'électrons reçoit la plus basse priorité.

Règle 2: Lorsque 2 atomes substituants sont identiques, on compare les atomes voisins, et ainsi de suite pour déterminer la priorité de tous les substituants. La première différence décide.

Règle 3: Les liaisons doubles ou triples sont traitées comme des liaisons simples, mais on duplique ou triplique les atomes aux extrémités.

Règle 4 : R a la priorité sur S. Z à la priorité sur E.

L'application de ces règles donne les solutions ci-dessous:

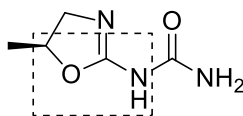


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

Exercice 2 (10 points, examen 2015-2016)

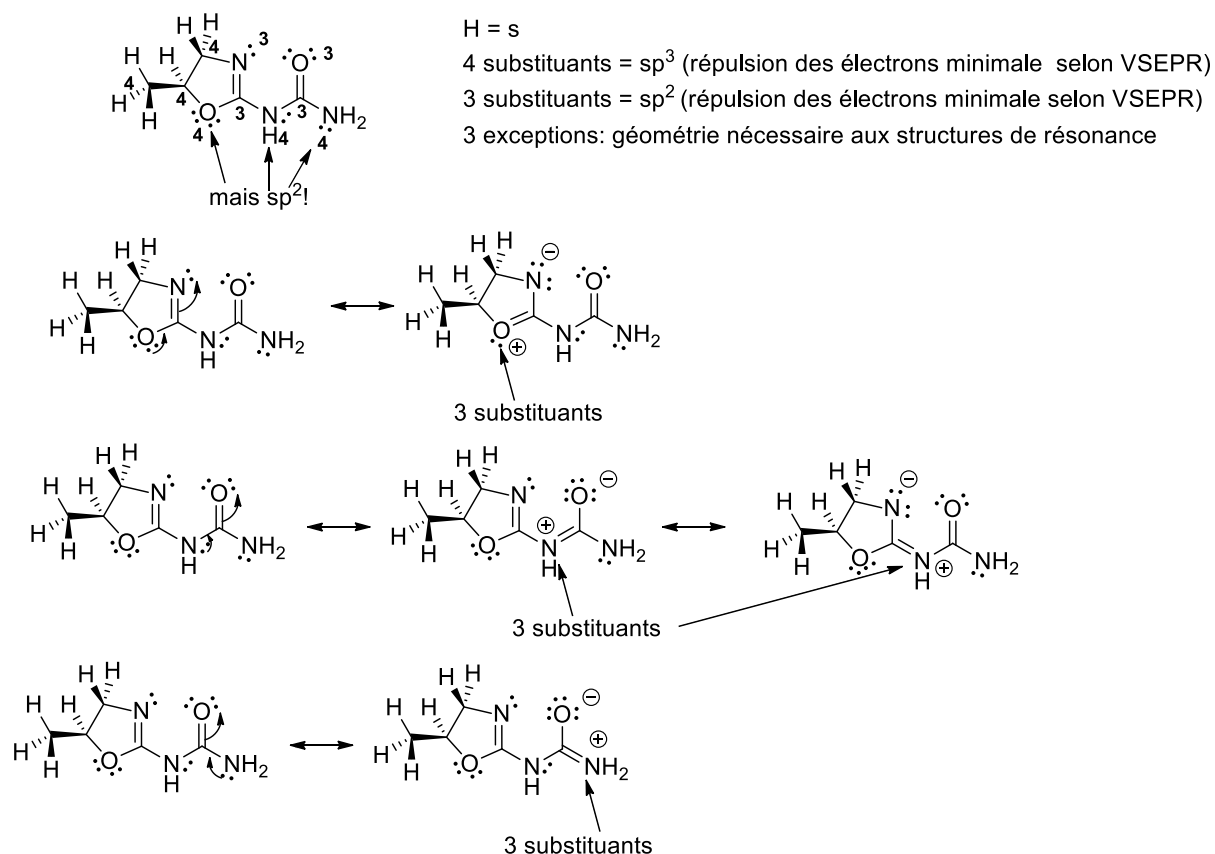
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)



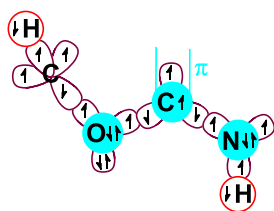
Vos réponses

1)



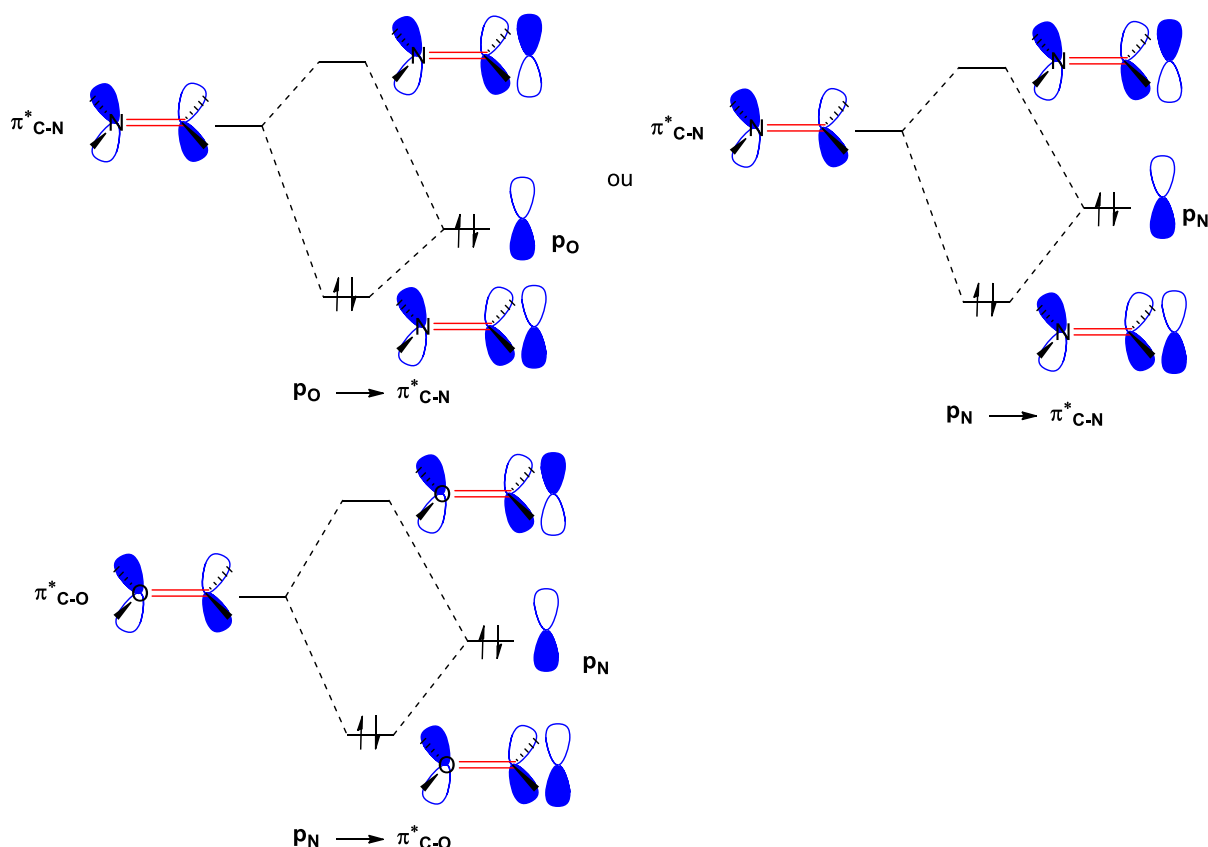
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (0.5 point pour H, pour les 7 autres atomes, tous corrects : 1 point, 5-6 atomes corrects : 0.5 points). 0.5 point pour la justification VSEPR. 2 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance (0.5 point par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

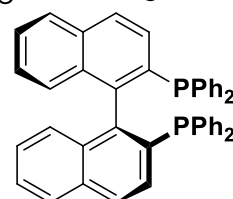
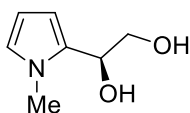
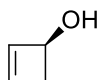
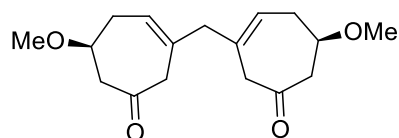
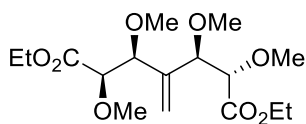
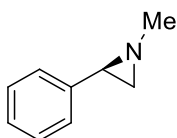
3)



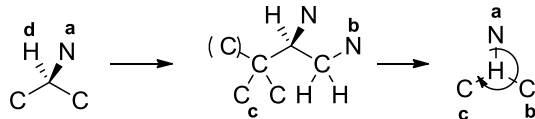
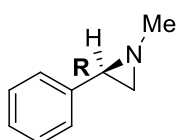
[Barème: 2 points pour les orbitales. 1 point pour les énergies relatives]

Exercice 3

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue. (20 points)

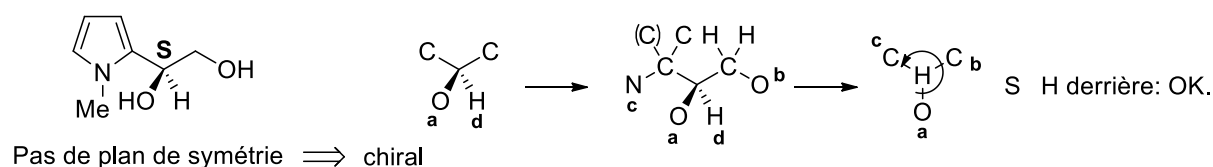
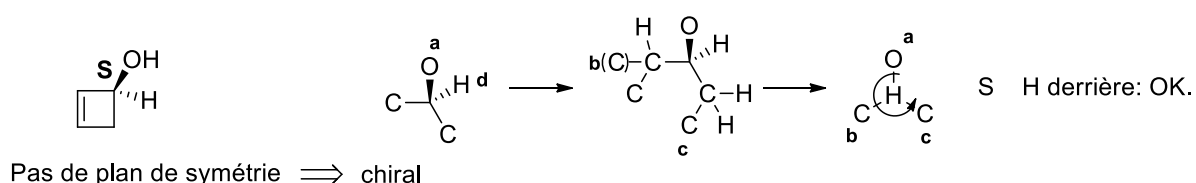
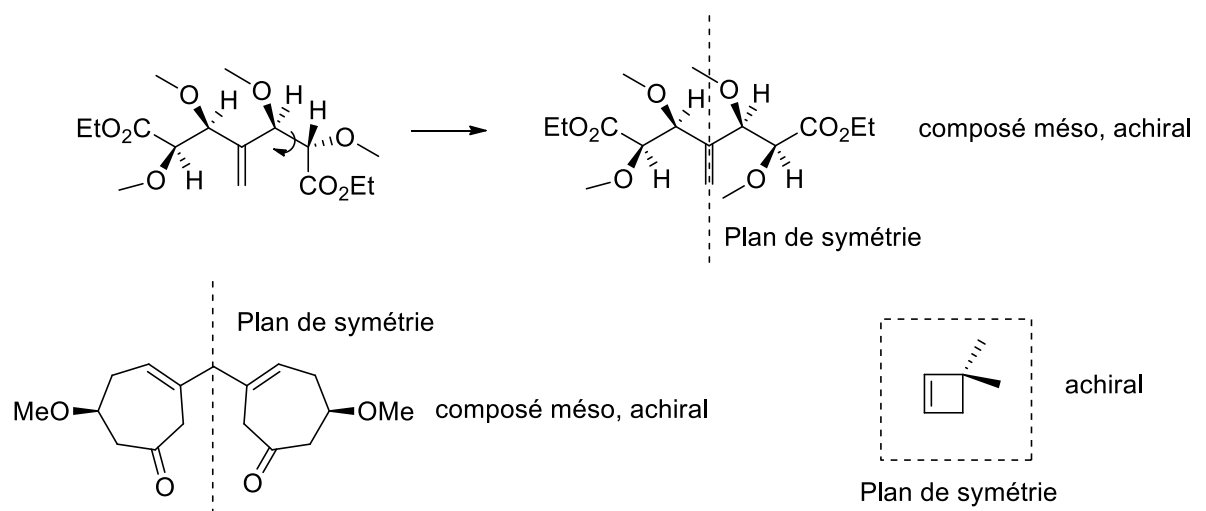


Pour être chirale, une molécule ne doit pas être identique à son image miroir. Un critère de symétrie est que si la molécule contient un plan de symétrie qui la transforme en elle-même, elle n'est pas chirale. Ce critère est souvent utilisé pour déterminer si une molécule est chirale ou non. La configuration absolue est ensuite déterminée comme pour l'exercice 1.

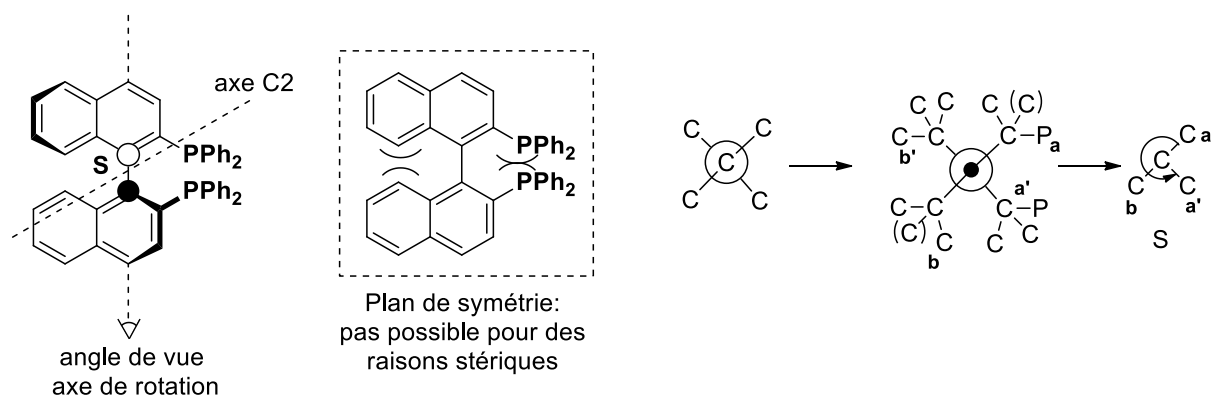


R H derrière: OK.

Pas de plan de symétrie \Rightarrow chiral



La dernière molécule (Le BINAP, un ligand souvent utilisé en catalyse) est un cas particulier: la structure planaire contenant un plan de symétrie n'est pas possible pour des raisons de stériques (les groupes adjacents se repoussent), du moins à température ambiante. Nous avons donc un axe de symétrie. Pour des raisons de définitions, il faut prendre l'axe de rotation de la liaison simple et considérer les premiers atomes différents le long de cet axe (Cet axe n'est pas l'axe de symétrie C2 contenu dans la molécule!). On utilise alors les règles CIP pour classer les substituants, en commençant du côté du plus gros substituants qui est placé devant (ici, le plus gros substituants est identique devant ou derrière, donc les deux sont corrects). On classe ensuite les groupes devant selon CIP en a et b et les groupes derrière en a' et b'. On met b' derrière et le sens de rotation a-b-a' donne la configuration absolue R ou S.



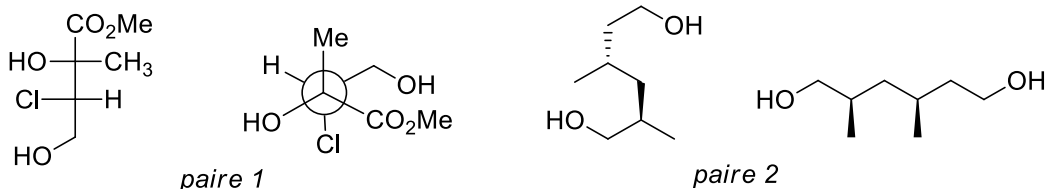
[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification, 1.5 points par configuration absolue comme pour exercice 1]

Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°5_18 décembre 2018

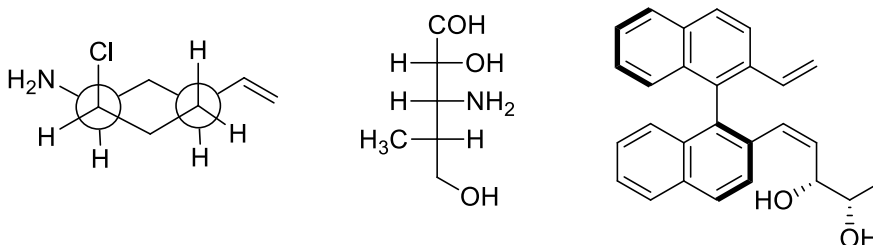
Exercice 1 (5 points) (Examen 2015-2016)

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)



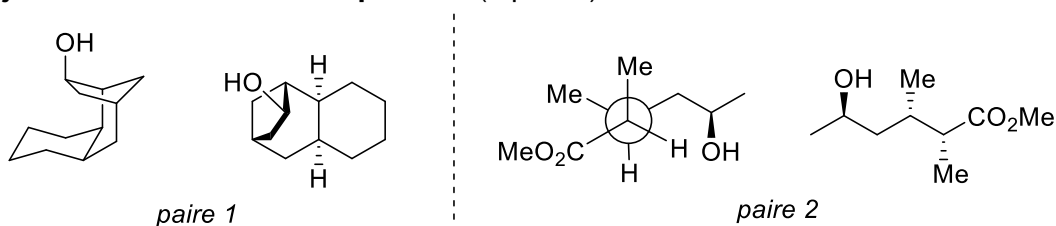
Exercice 2 (15 points) (Examen 2014-2015)

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)



Exercice 3 (5 points) (Examen 2016-2017)

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)

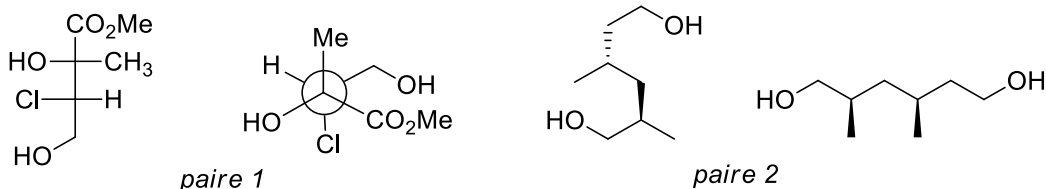


Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°5_18 décembre 2018

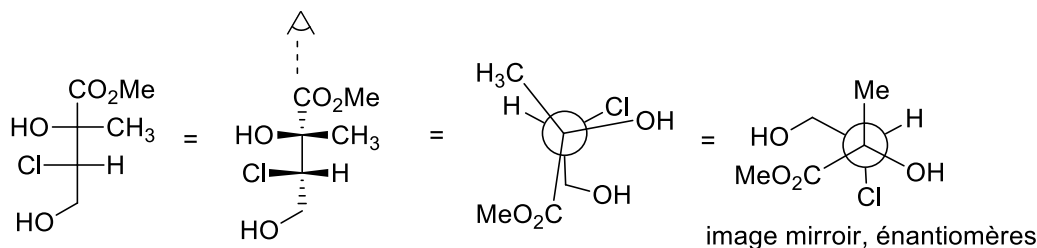
Exercice 1 (5 points, examen 2015-2016)

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)



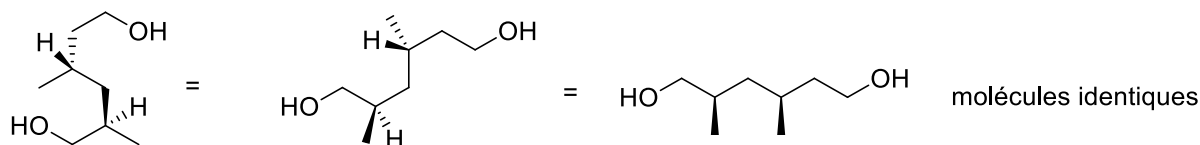
Solutions :

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]

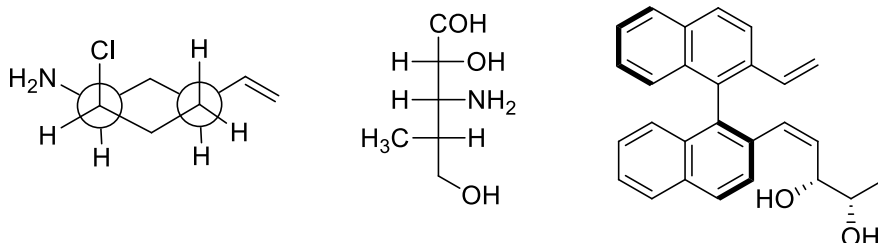
Paire 2:



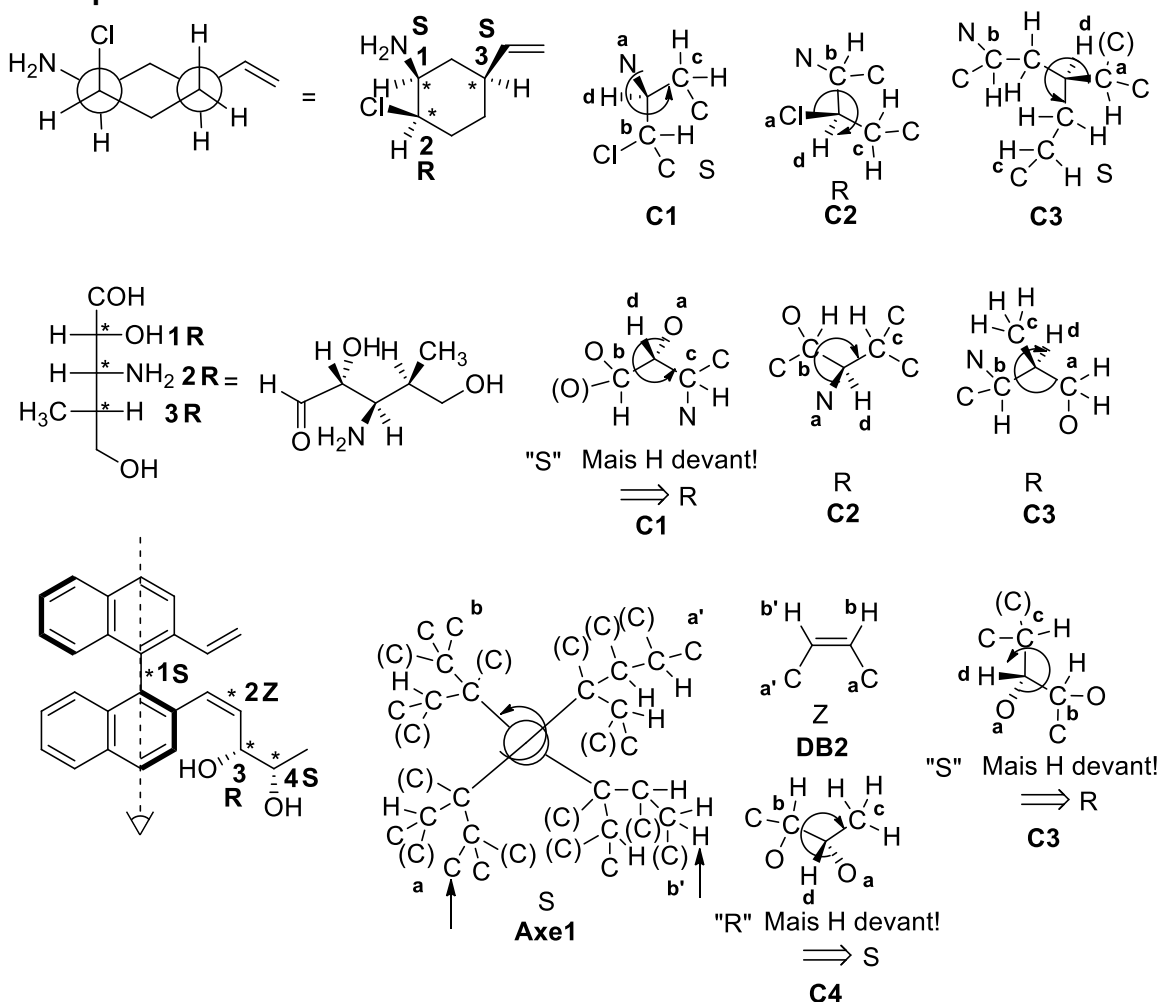
[Barème: 1 point pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou 1 point pour la détermination de sa configuration absolue), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 2 (15 points, examen 2014-2015)

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)



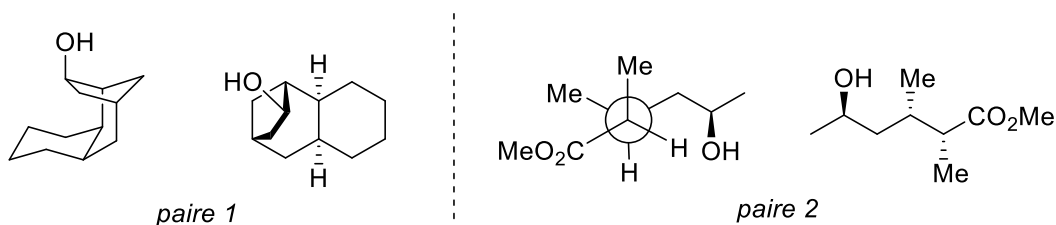
Vos réponses



[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]

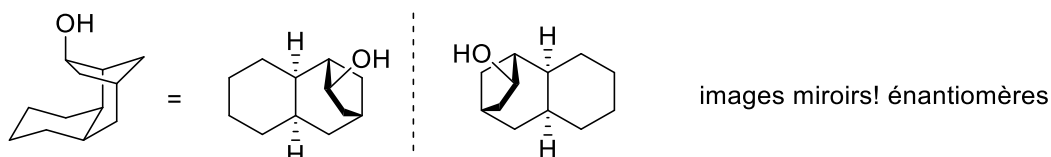
Exercice 3 (5 points, examen 2016-2017)

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)



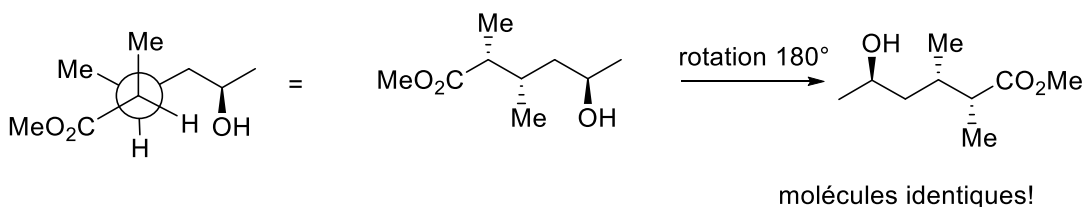
Vos réponses

Paire 1



[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 5 centres corrects : 2 points, 4 centres : 1.5 points, 3 centres : 1 point, 2 centres : 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2:



[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 point, 1 centre : 0.5 point, (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]