

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions I

Lundi 14 janvier 2013, 8h15 – 11h15

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 natels 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** durant l'épreuve.
- 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.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Prof. Clémence Corminboeuf
- Durée maximale de l'examen : 3h00 (pour les deux parties)
- Chaque structure de Lewis/flèche de transfert d'électrons incorrecte coutera 0.5 points.
- 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.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- **Une feuille A4** de notes personnelles manuscrites portant sur la partie du Prof. Corminboeuf uniquement
- Calculatrice non programmable
- Un tableau périodique sera mis à disposition

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/20

Ex N°2 :/20

Ex N°3a :/10

Total :/50

Ex. N°3b(Bonus)...../8

Total :

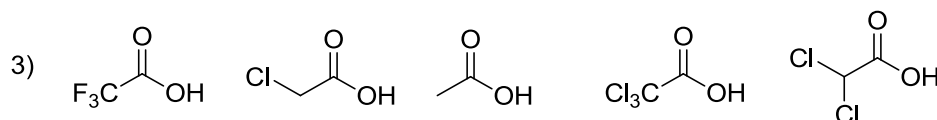
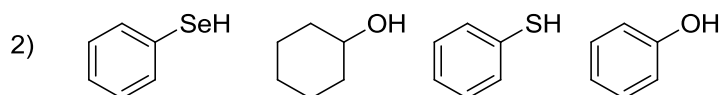
Correction longueur examen: 8.

Note = $\left[\frac{\text{Total}}{42} \times 5 \right] + 1 = \text{.....}/6$

Exercice 1 (20 points)

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

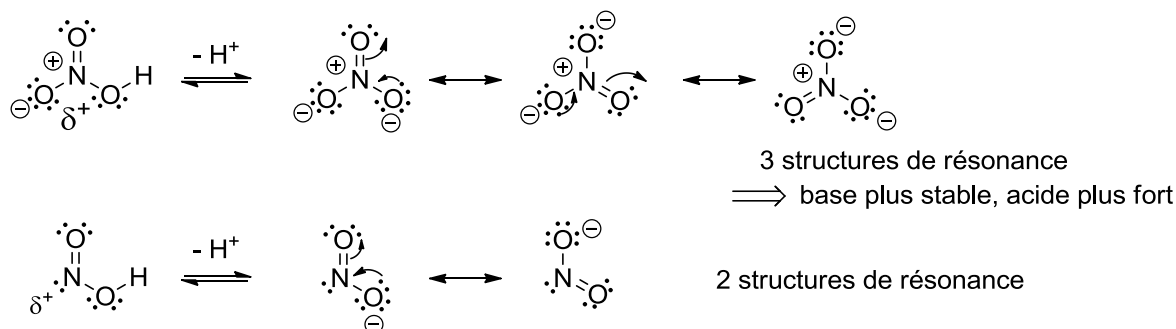
1) HNO_3 , HNO_2



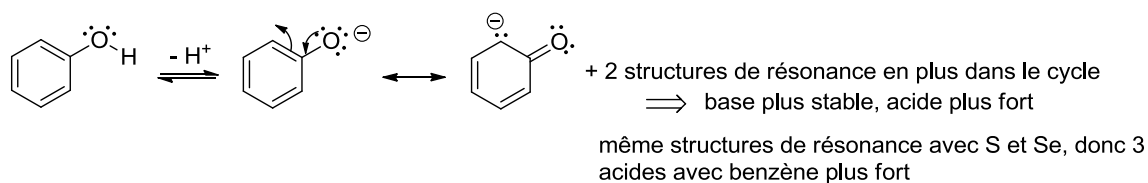
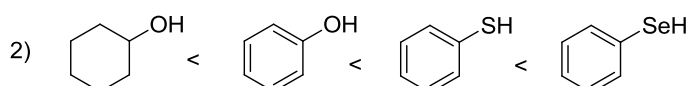
Réponses

1) $\text{HNO}_2 < \text{HNO}_3$

Justifications:

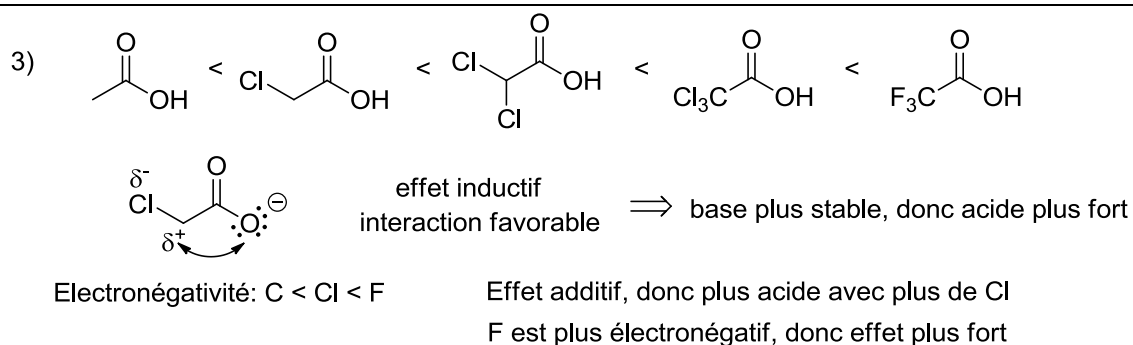


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de résonance (-0.5 point par structure manquante), 1 point pour la conséquence sur l'acidité. (Réponse alternative: un oxygène de plus sur HNO_3 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



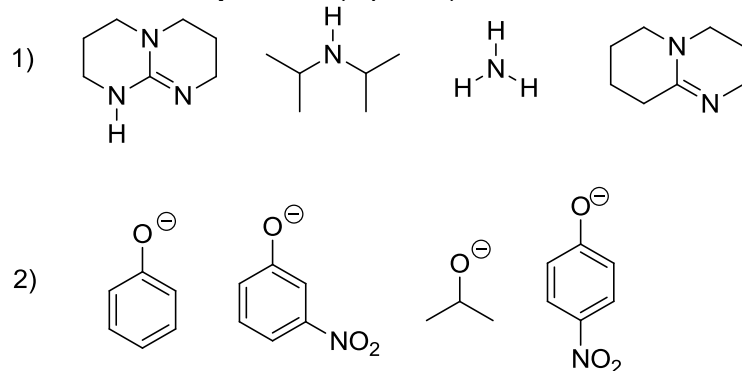
$\text{ROH} < \text{RSH} < \text{RSeH}$, car : taille des atomes: $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$ et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin des structures de résonance (il n'est pas nécessaire de dessiner les 3 structures sur le cycle, mais il faut dire qu'elles existent, sinon -0.5 point), 0.5 point pour la conséquence sur l'acidité. 1 point pour la taille des atomes et 0.5 point pour l'influence sur l'acidité (0.5 point pour une réflexion basée sur l'électronégativité)]

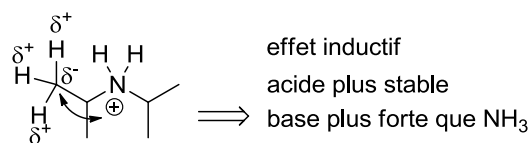
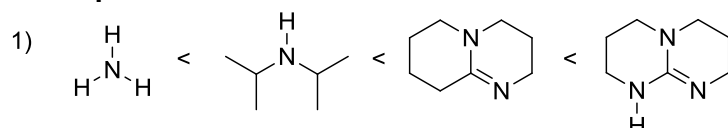


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour l'influence sur l'acidité et l'effet additif (0.5 chaque), 1 point pour la différence Cl/F basée sur l'électronégativité]

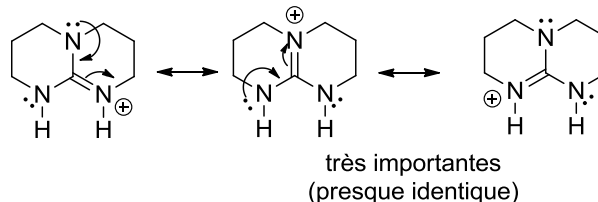
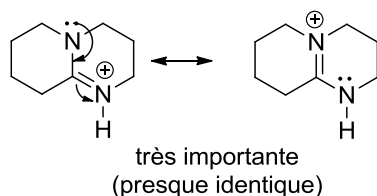
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Vos réponses

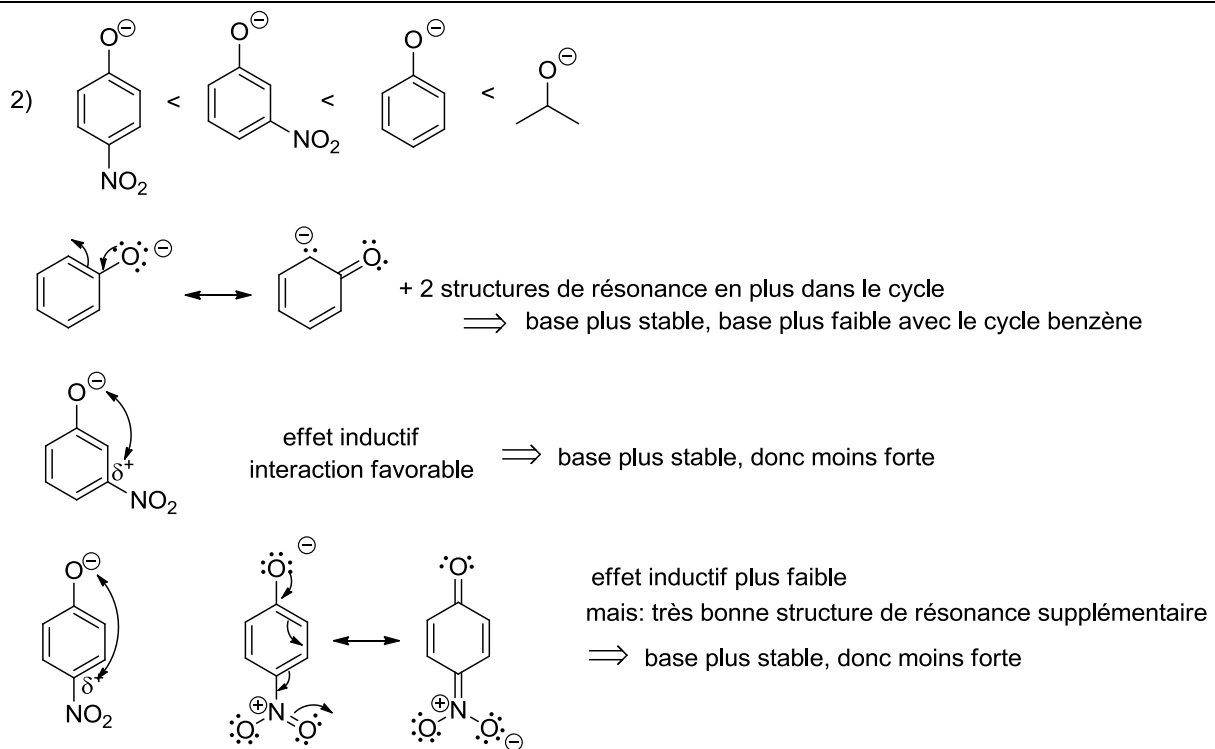


interaction favorable (6x)



stabilisation par résonance de l'acide ($3x > 2x$) $\Rightarrow$ acide plus stable $\Rightarrow$ base plus forte

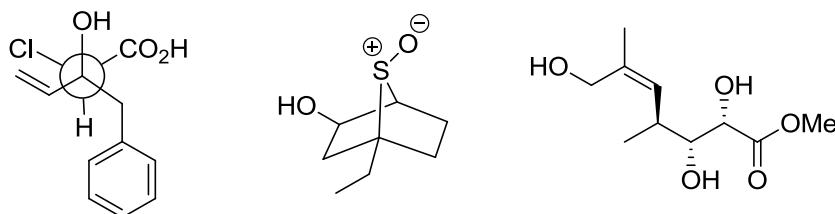
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 0.5 point pour le dessin de l'effet inductif, 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 1.5 points pour les structures de résonance (-0.5 point par structure manquante), 0.5 point pour l'effet sur l'acidité]



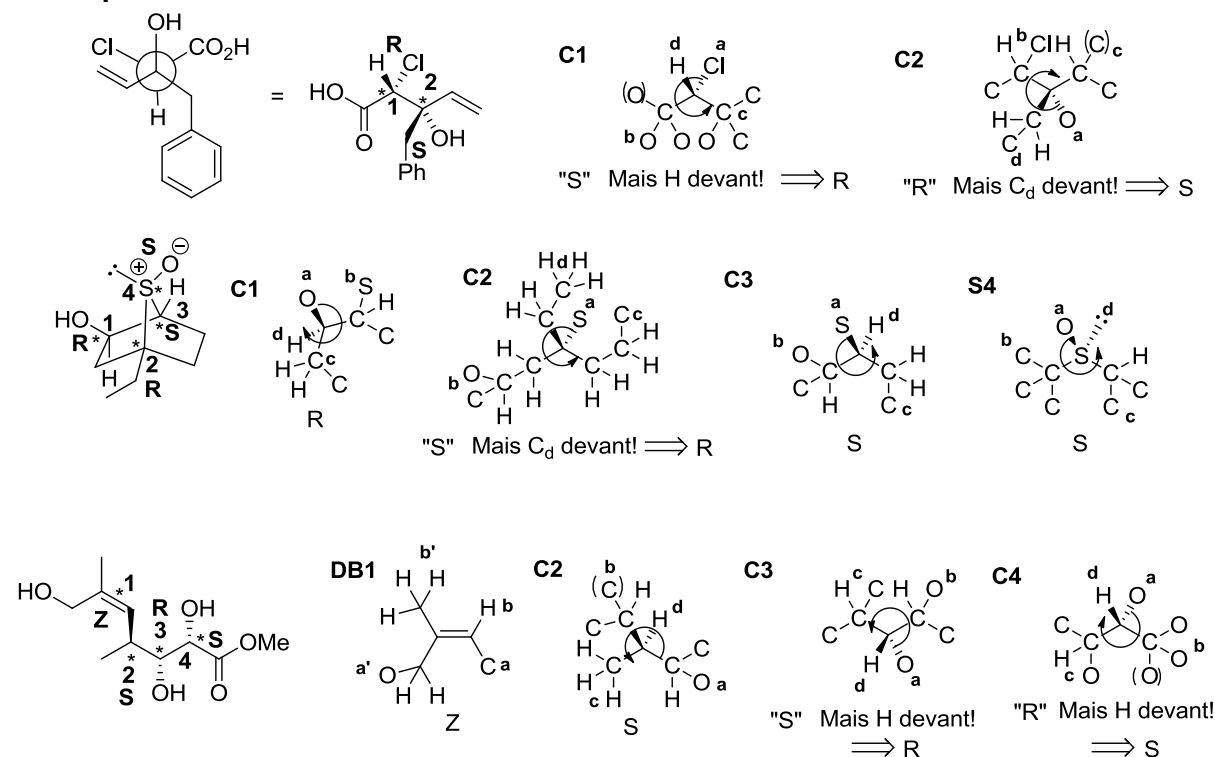
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 0.5 point pour le dessin la résonance du phénolate, 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 0.5 point pour le dessin de l'effet inductif, 0.5 point pour l'effet sur la basicité, 0.5 point pour la structure de résonance du nitrophenol, 0.5 point pour l'effet sur la basicité]

Exercice 2 (20 points)

A/ 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. (15 points)

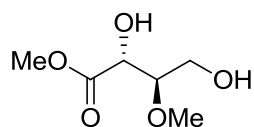
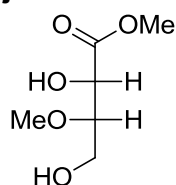


Vos réponses

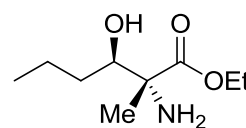
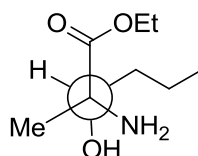


[Barème: 0.5 point pour l'identification du centre, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



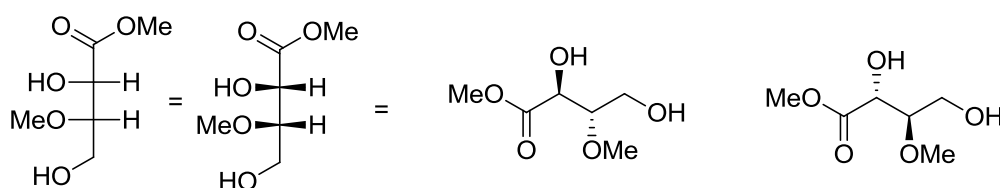
paire 1



paire 2

Vos réponses

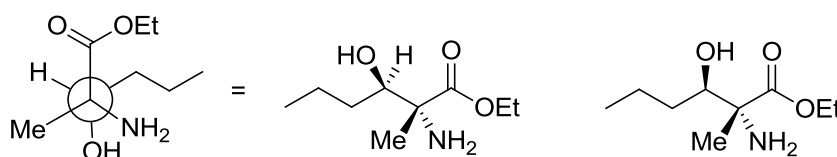
Paire 1



images miroirs: plan de symétrie correspondant au plan de la feuille
 $\implies$ énantiomères

[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:



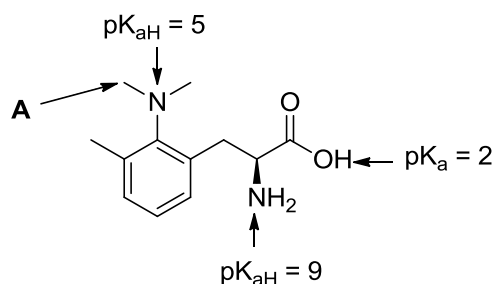
molécules identiques!

[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 + 8 points bonus)

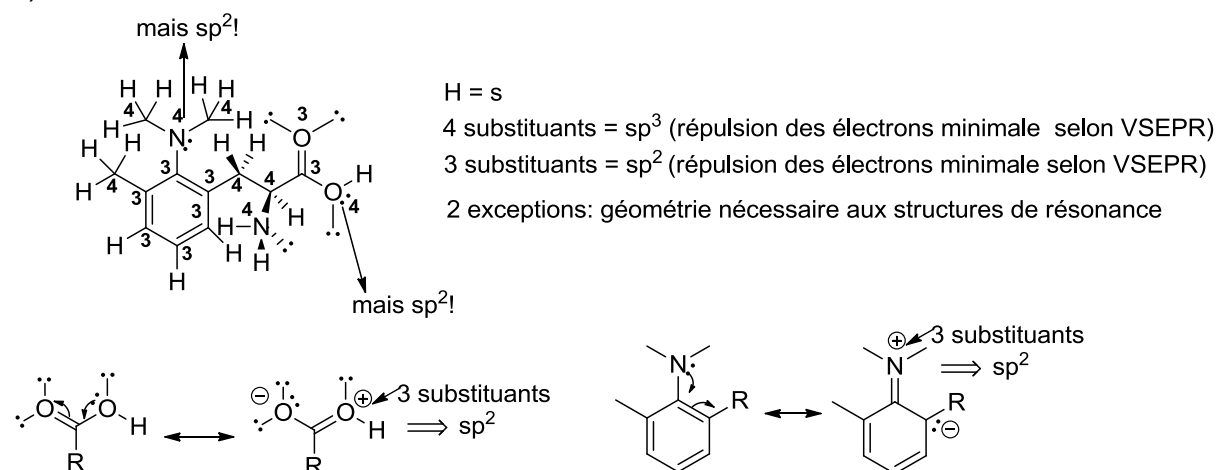
A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix (6 points)
- 2) Rationalisez la grande différence de basicité entre les 2 atomes d'azotes. (2 points)
- 3) Le pK_a de l'acide est 2.0, alors que pour l'acide acétique (CH_3CO_2H) le pK_a est 4.7. Expliquez cette différence. (2 points)



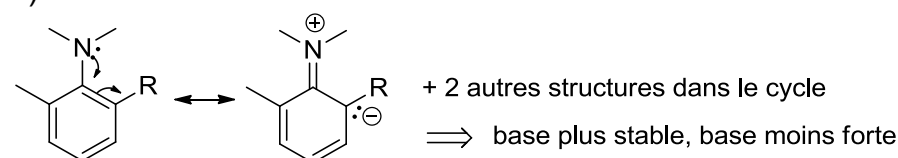
Vos réponses

1)



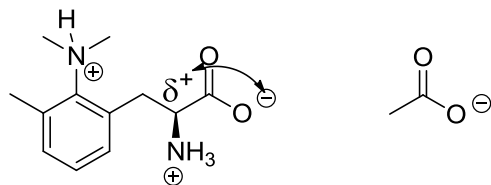
[Barème: 2 points pour la structure avec hybridation (correspondant au % de centres corrects, exceptions non incluses). 1 point pour la justification VSEPR. 3 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance. (2 points dessin, 1 point justification).]

2)



[Barème: 1 pour les structures de résonance (il n'est pas nécessaire de dessiner les 3 structures sur le cycle, mais il faut dire qu'elles existent, sinon -0.5 point). C'est OK d'utiliser le dessin de la question 1 pour argumenter. 1 point pour la justification).]

3)



interaction inductive favorable

⇒ base plus stable, acide plus fort

[Barème: 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour la justification (0.5 pour l'effet, 0.5 point pour l'influence sur l'acidité. 1 point si l'effet inductif est décrit correctement, mais sans protonation]

B/ Exercice bonus (8 points, la même molécule que pour la partie A/ est considérée):

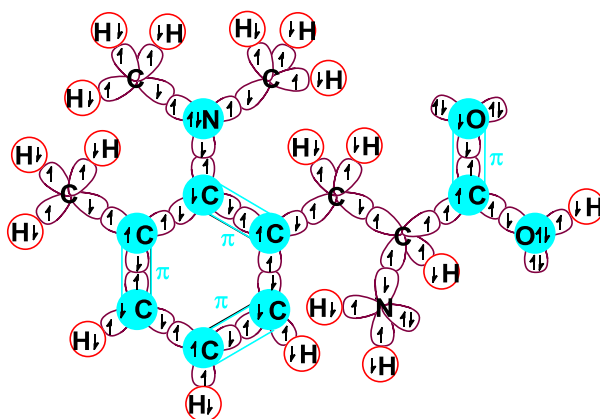
1) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques sur la molécule, sans diagramme d'énergie (3 points).

1) Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales pour la double liaison C=O de l'acide (3 points)

2) Si le groupe méthyle indiqué par **A** est remplacé par un groupe phényle, un nouvel élément de chiralité apparaît dans la molécule. Quel est cet élément de chiralité? Dessinez un des diastéréoisomères et déterminez la configuration absolue (R ou S) du nouvel élément de chiralité (uniquement sur le diastéréoisomère que vous avez choisi de dessiner). (2 points)

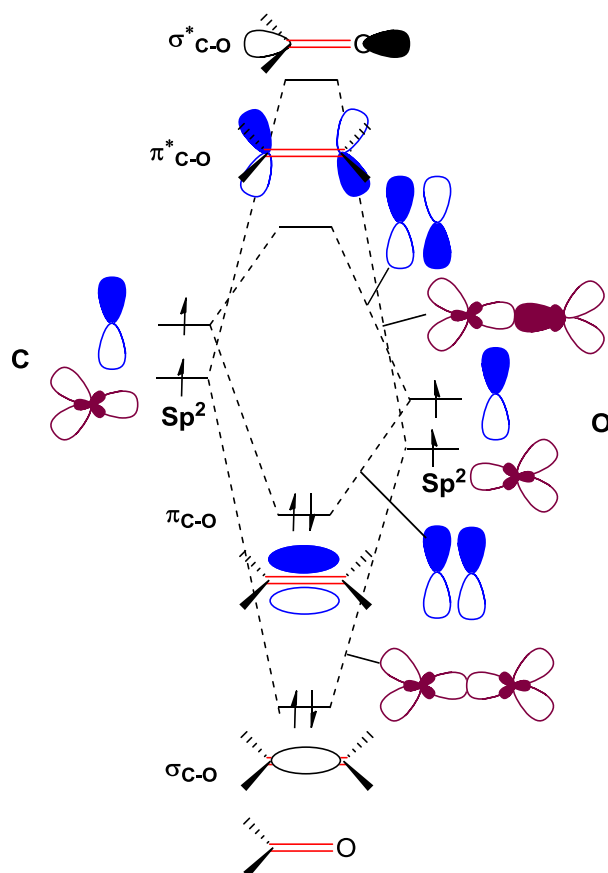
Vos réponses

1)



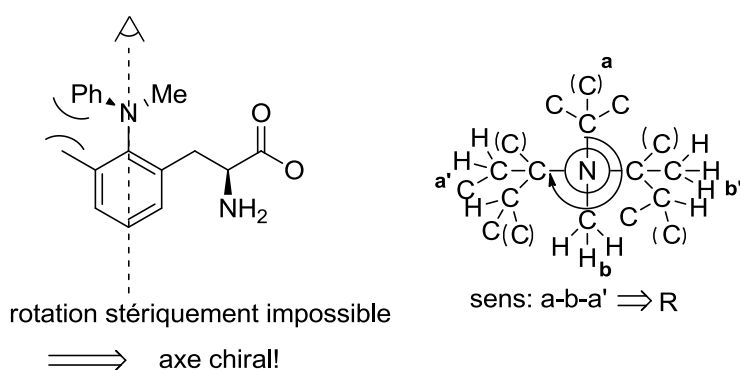
[Barème: 2 points pour les orbitales (selon % correct). 1 point pour les électrons. Points non accordés si illisible.]

2)



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

3)



[Barème: 1 point pour l'élément de chiralité et la justification (0.5 chaque). 1 point pour la configuration (0.5 point réponse, 0.5 point dessin)]