

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique**Mercredi 22 janvier 2014, 12h15 – 15h15****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 des Prof. Beck et Osterwalder.
- Durée maximale de l'examen : 3h00 (pour les deux parties).
- 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 l'examen, mais la note sera calculée sur un total de 45 points. Une réadaptation du total de 45 points est possible après l'examen, mais uniquement en faveur des étudiants.
- **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
- **Une feuille A4** de notes personnelles manuscrites **portant sur la partie des Prof. Beck et Osterwalder uniquement**. Les formulaires seront contrôlés.
- Calculatrice non programmable
- Un tableau périodique sera mis à disposition.

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/20

Ex. N°3...../10

Ex N°2 :/20

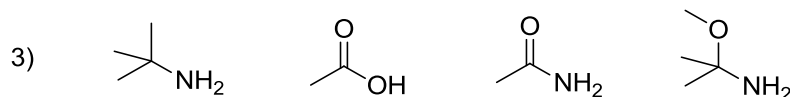
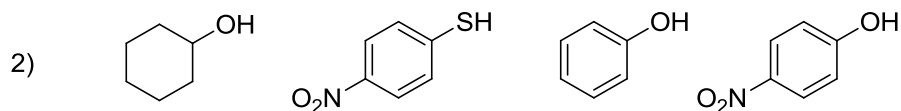
Total :/50

$$\text{Note} = \left[\frac{\text{Total}}{42} \times 5 \right] + 1 = \text{.....}/6 \text{ (note indicative, la note finale de l'examen est obtenue selon la formule : } [(\text{pointsOC}/42 + 2 * \text{pointsPC}/58) / 3] * 5 + 1$$

Exercice 1 (20 points)

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

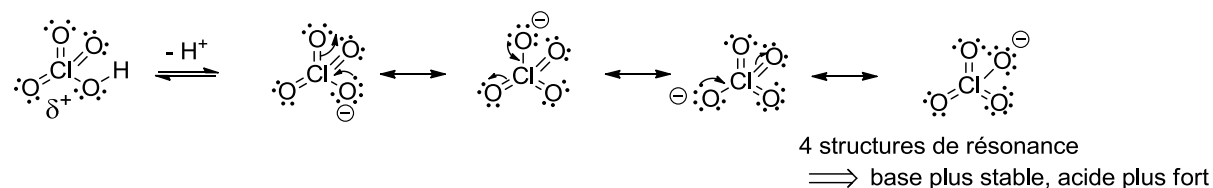
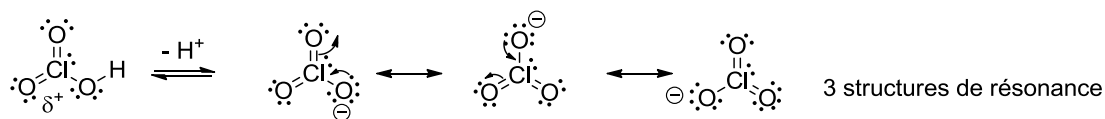
1) HClO_3 , HClO_4



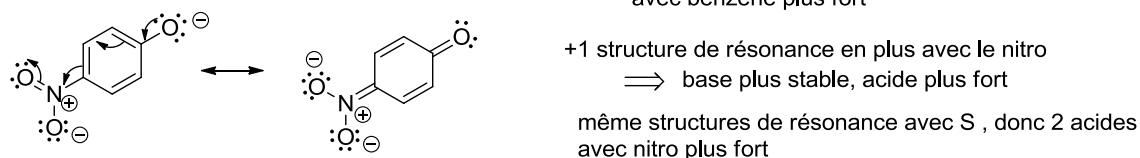
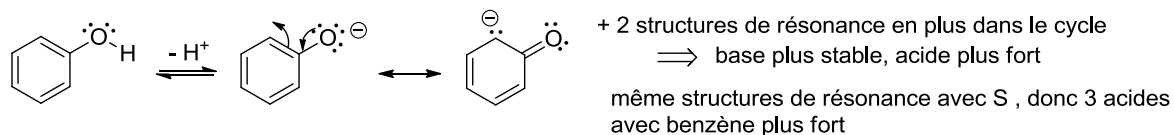
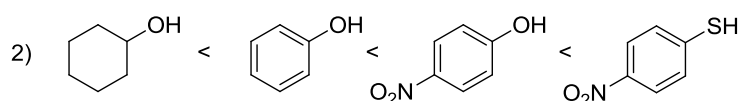
Réponses

1) $\text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$

Justifications:

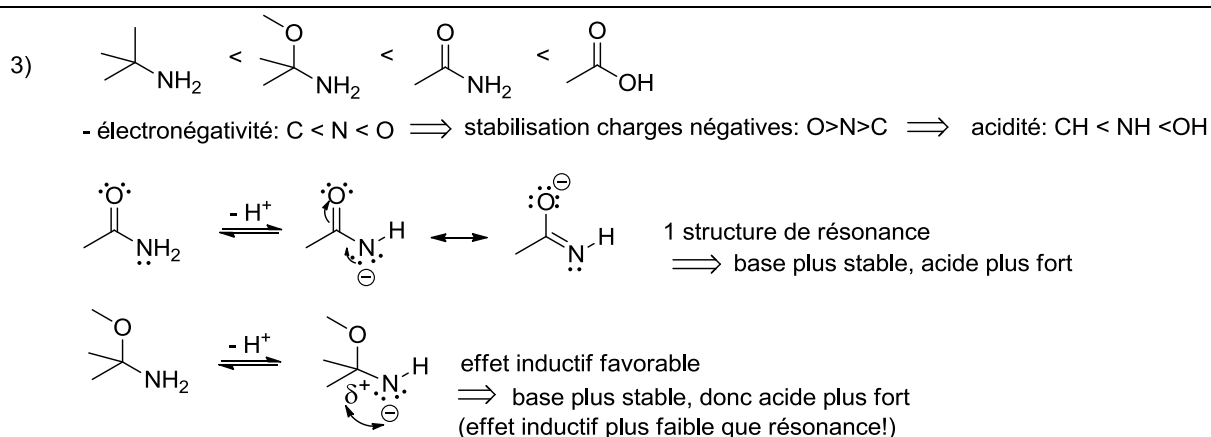


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de résonance (-0.5 point par structure manquante), 1 point pour la conséquence sur l'acidité. (Réponse alternative: un oxygène de plus sur HClO_4 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



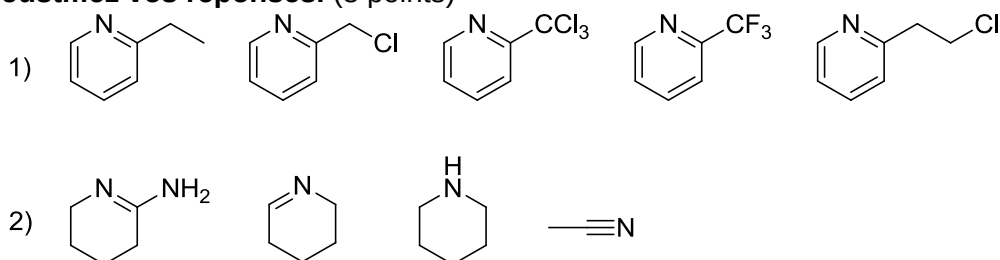
$\text{ROH} < \text{RSH}$, car : taille des atomes: $\text{O} < \text{S}$ et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin des structures de résonance du benzène et la justification, 1 point pour l'influence du nitro avec justification, 1 point pour la taille des atomes avec justification]

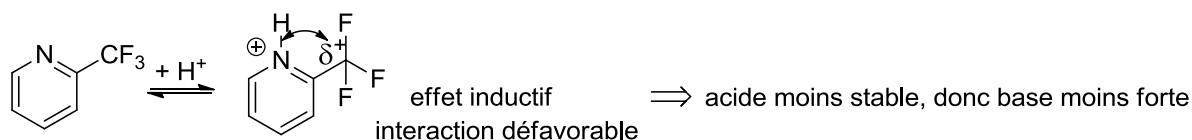
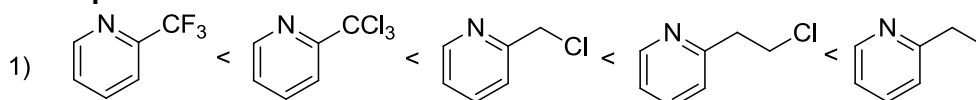


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité et son influence, 1 point pour la structure de résonance et son influence, 1 point pour l'effet inductif et son influence]

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



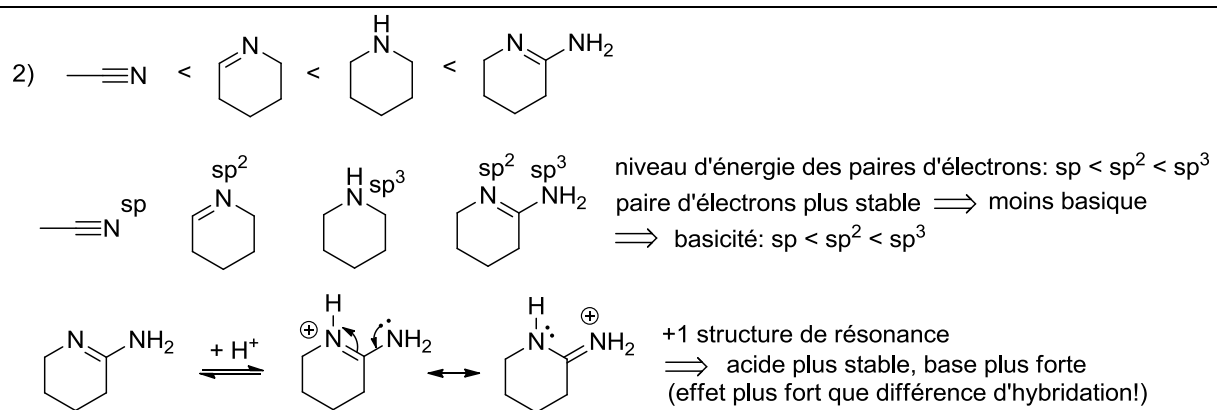
Vos réponses



Electronégativité: $C < Cl < F$ F est plus électronégatif, donc effet plus fort

Effet additif, donc plus basique avec moins de Cl, L'effet diminue avec la distance, donc plus basique quand Cl plus loin.

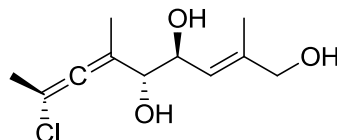
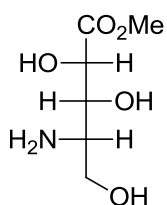
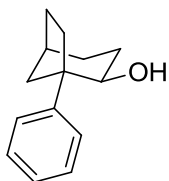
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 0.5 point pour le dessin de l'effet inductif, 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 1 point pour l'effet de l'électronégativité et son influence, 1 point pour les effets de nombre et de distance]



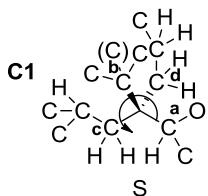
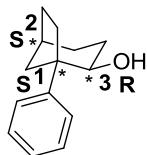
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les hybridations et 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 1 point pour la structure de résonance et 0.5 point pour l'influence sur la basicité]

Exercice 2 (20 points)

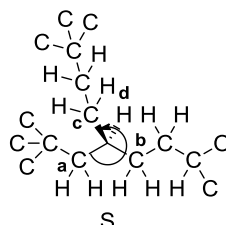
A/ Dans les molécules suivantes, indiquez les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. (15 points)



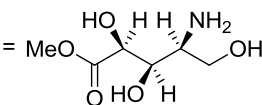
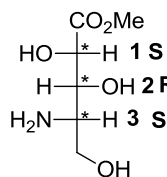
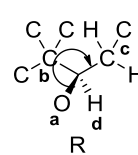
Vos réponses



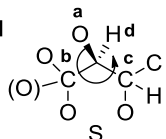
C2



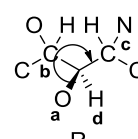
C3



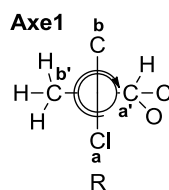
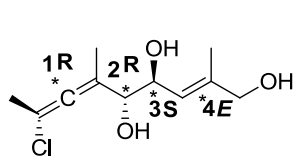
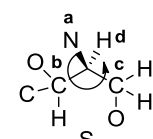
C1



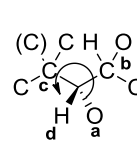
C2



C3

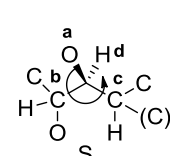


C2

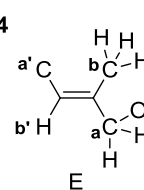


"S" Mais H devant! $\Rightarrow$ R

C3

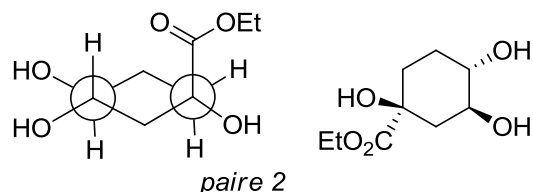
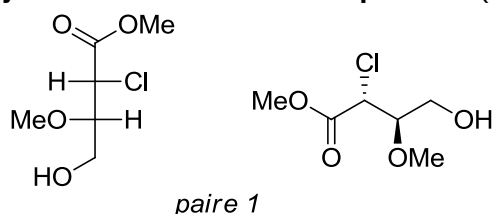


DB4



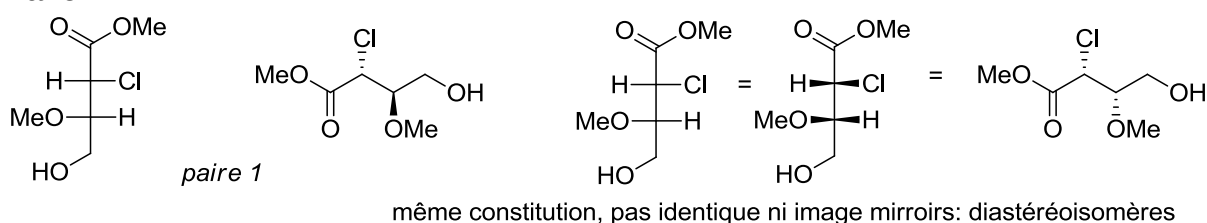
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



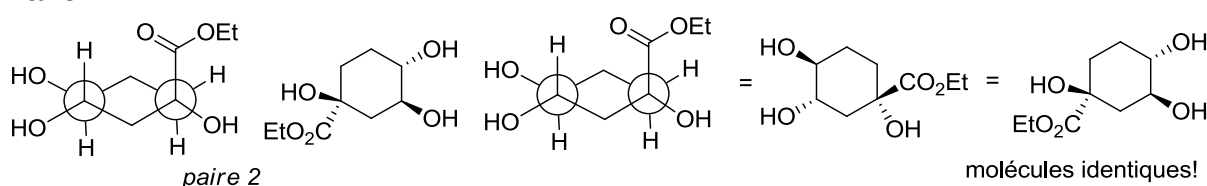
Vos réponses

Paire 1



[Barème: 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:



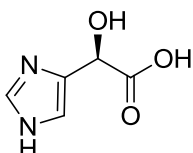
[Barème: 2 points pour la conversion dans la même projection que l'autre molécule (ou 2 point pour la détermination de la configuration absolue : 2 centres corrects seulement : 1 point, 1 centre correct seulement : 0.5 points), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:

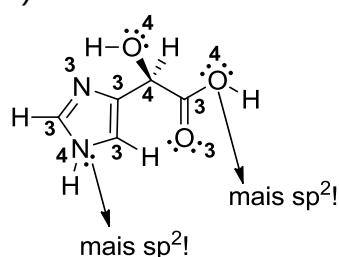
1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix. (6 points)

2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques sur la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajouter les électrons de manière correcte dans les orbitales. (4 points)



Vos réponses

1)

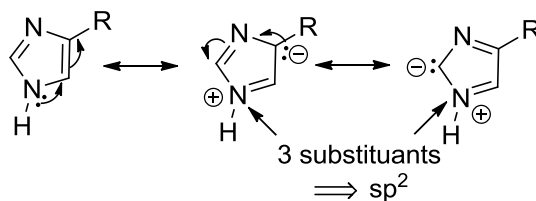
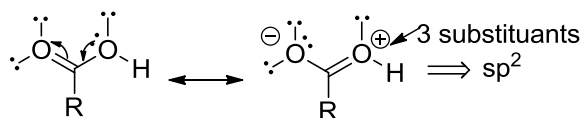


H = s

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

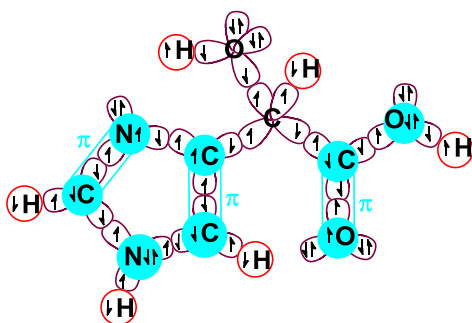
3 substituents = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



[Barème: 2 points pour la structure avec hybridation (0.5 point pour H, pour les 8 autres atomes (sans les exceptions), tous corrects : 1.5 points, 6-7 autres atomes corrects : 1 points, 4-5 atomes corrects : 0.5 points). 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: 3 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2.5 points pour le reste en % correct sur 10 atomes), 1 point pour les électrons, par rapport au % correct du total. Les dessins illisibles sont incorrects.]

