

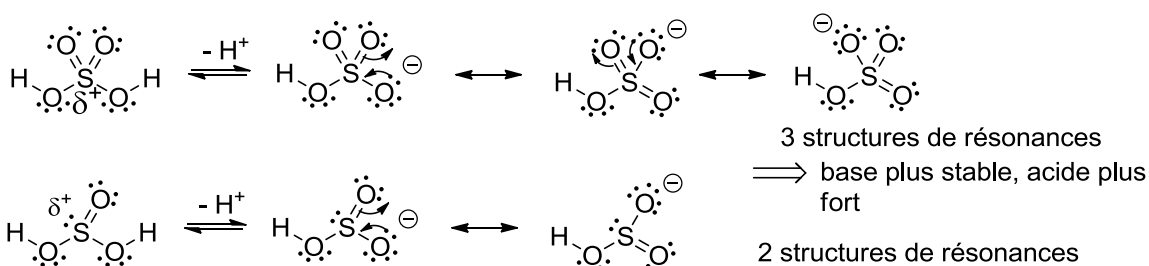
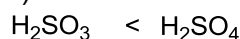
Examen Atomes, ions, molécules et fonctions I Solutions

Mercredi 4 septembre 2013, 9h00 – 12h00

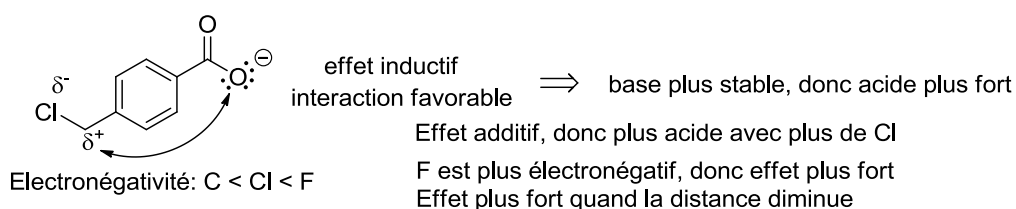
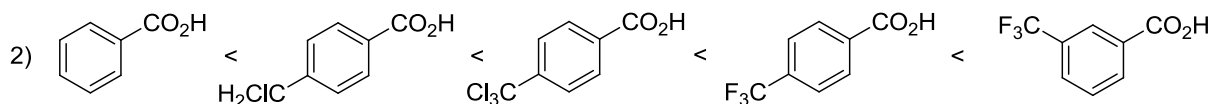
Exercice 1 (20 points)

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

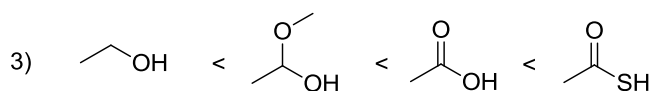
1)



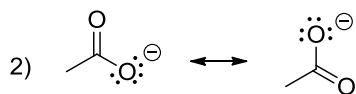
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de résonance, 1 point pour la conséquence sur l'acidité. (Réponse alternative: un oxygène de plus sur H_2SO_4 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



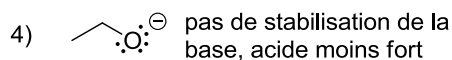
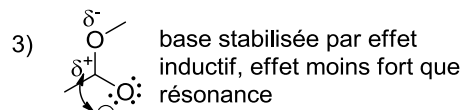
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour le nombre et la distance]



1) SH plus acide que OH (base stabilisée sur grand atome)

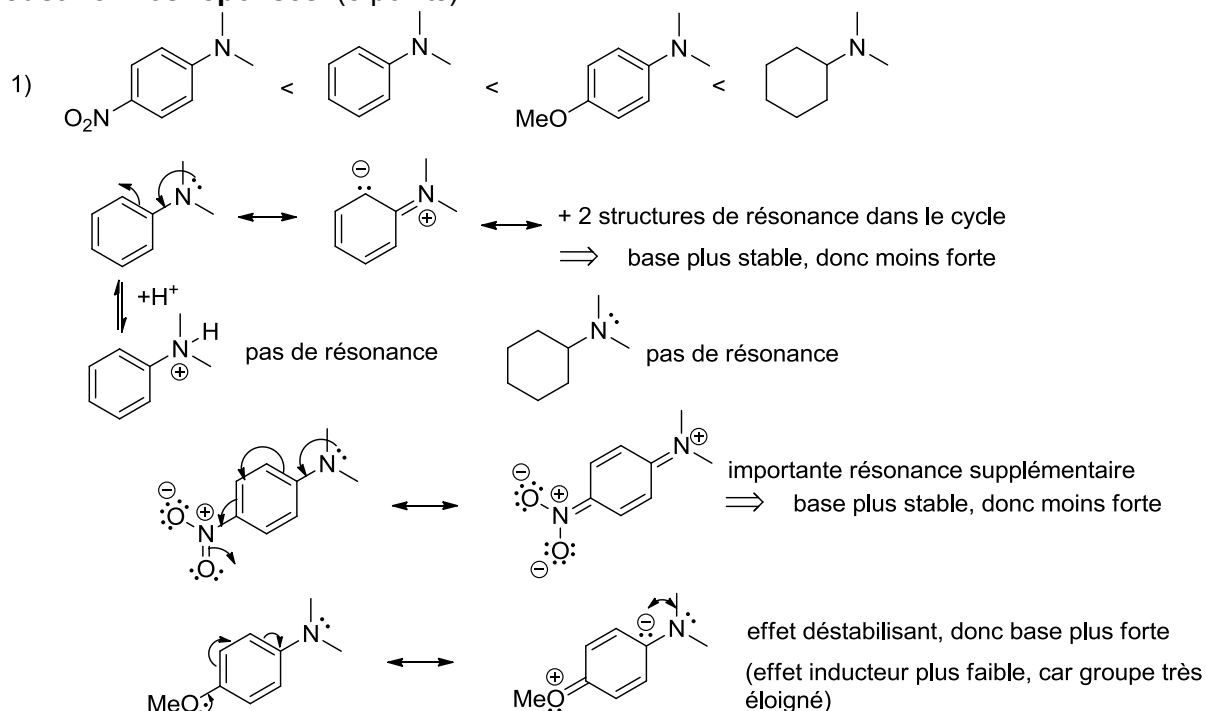


Base stabilisée par résonance, acide plus fort

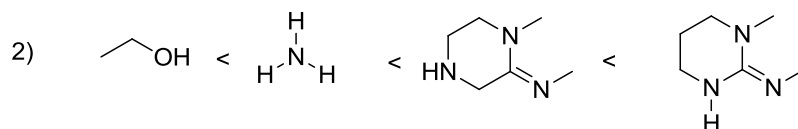


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet de la taille des atomes, 1 point pour la résonance, 1 point pour l'effet inductif]

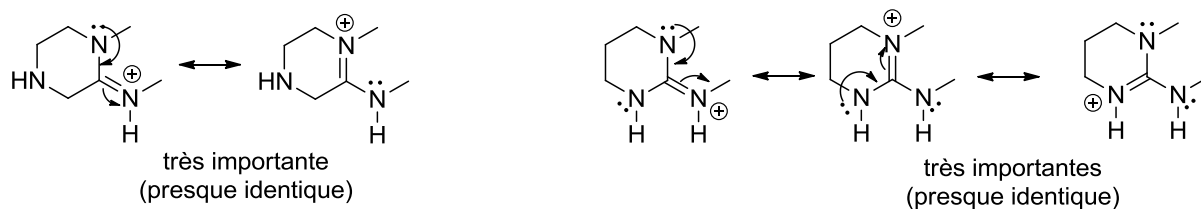
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). Justifiez vos réponses. (8 points)



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le cycle benzène, 1 point pour l'effet du nitro, 1 point pour l'effet de OMe]



- O moins électronégatif que N: N plus basique

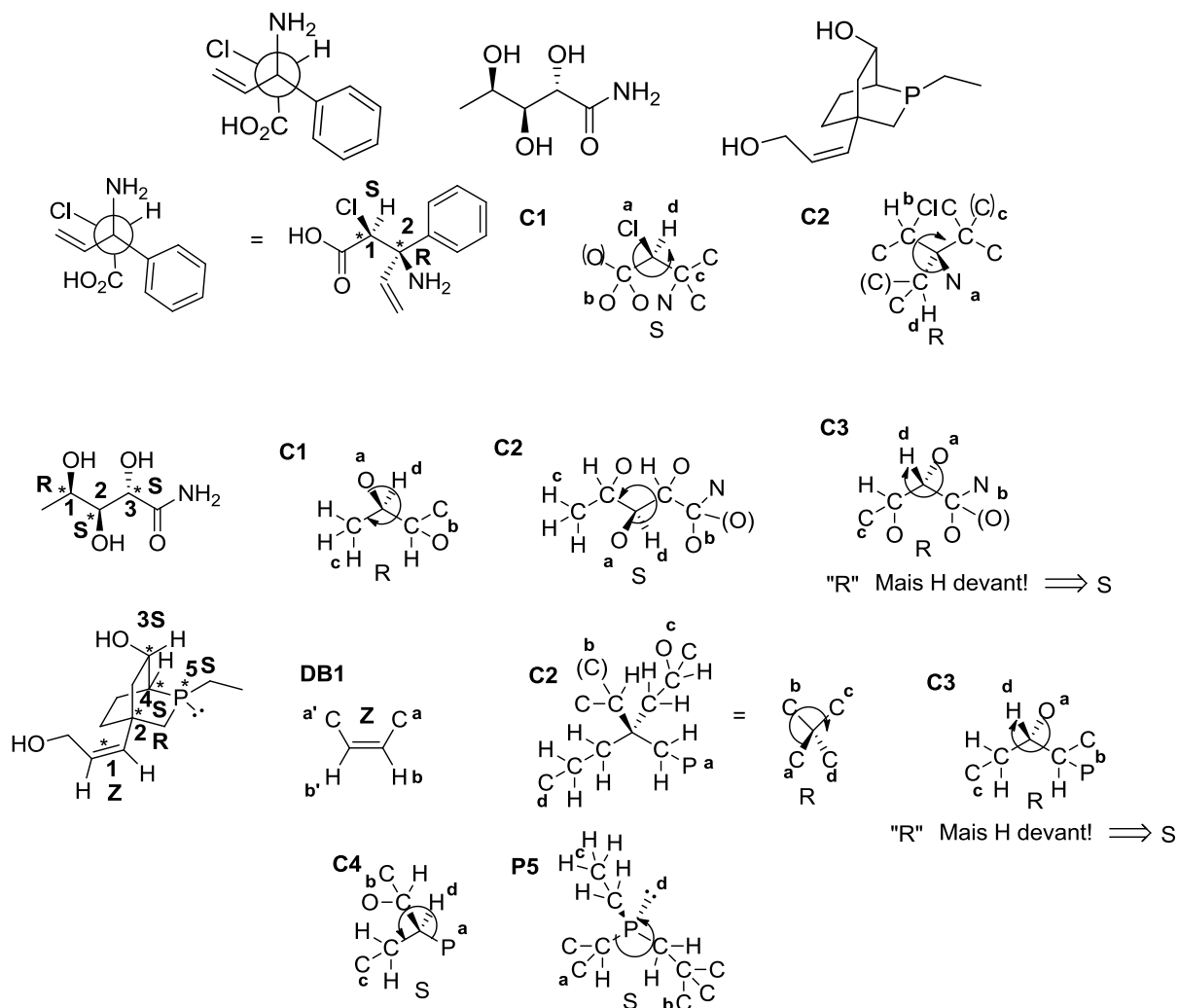


stabilisation par résonance de l'acide ($3x > 2x$) $\Rightarrow$ acide plus stable $\Rightarrow$ base plus forte

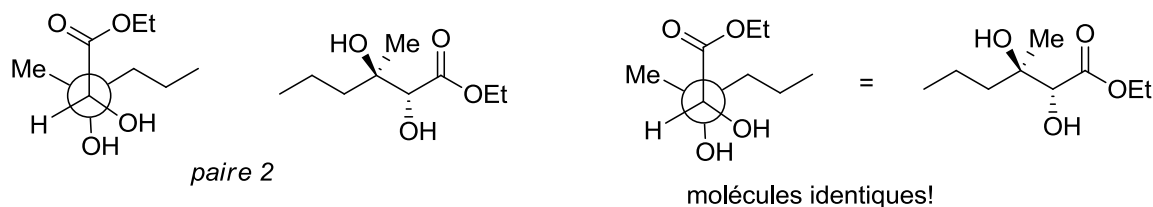
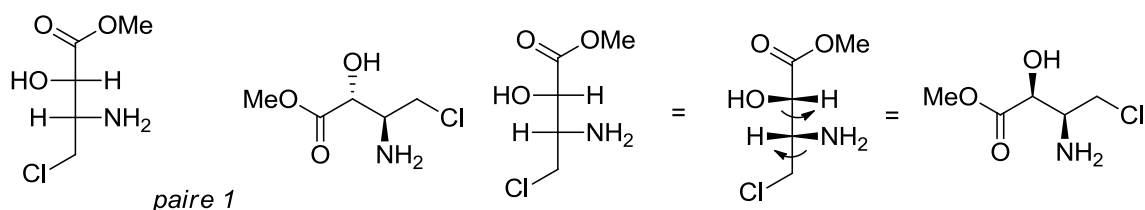
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité, 2 points pour les effets de résonance et leur influence sur la basicité]

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)

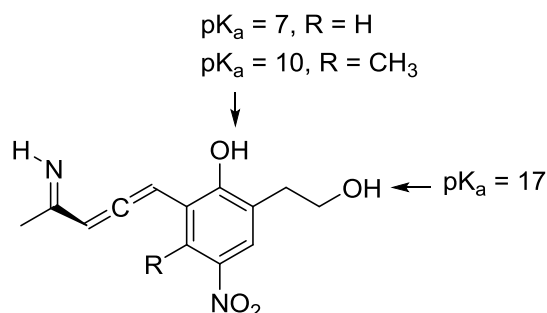


B/ Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)

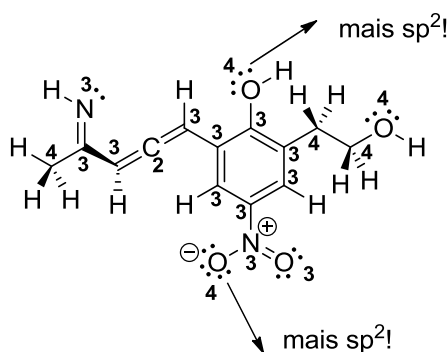


Exercice 3 (10 points + 8 points bonus)

A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:



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



Hybridation:

H: s

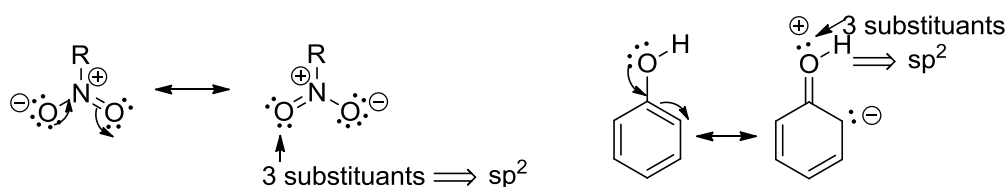
pour les autres atomes

4 substituants: sp^3

3 substituants: sp^2

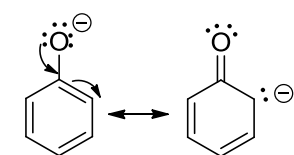
2 substituants: sp

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



[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) Rationalisez la grande différence d'acidité entre les 2 fonctions hydroxy. (2 points)

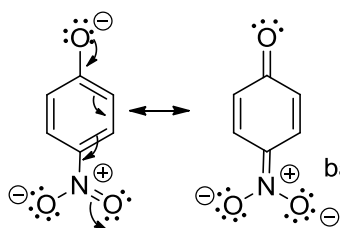


pas de résonance dans la base pour l'autre hydroxy!

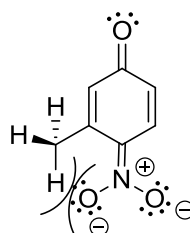
bonne résonance, pas de charge générée
base plus stable, acide plus fort

[Barème: 1 pour les structures de résonance, 1 point pour la justification].]

3) Rationalisez la différence d'acidité observée pour la position indiquée en dépendance du groupe R (2 points)



bonne résonance, charges
sur O plus électronégatif
base plus stable, acide plus fort

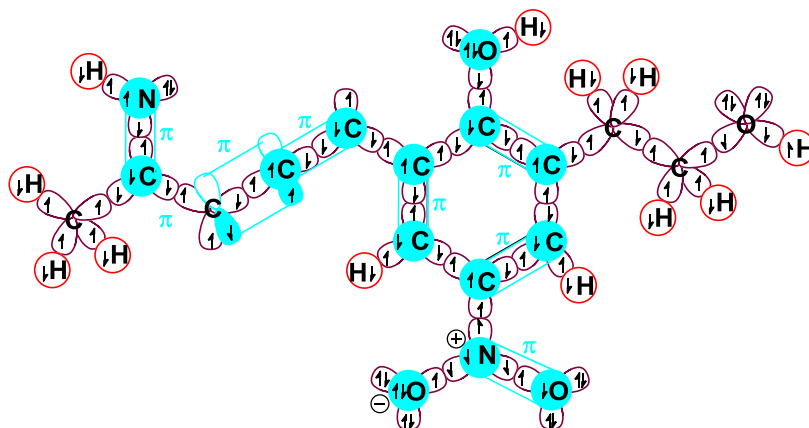


géométrie pas possible
stériquement
résonance perdue,
base moins stable,
acide moins fort

[Barème: 1 pour les structures de résonance, 1 point pour la justification basée sur la stérique].]

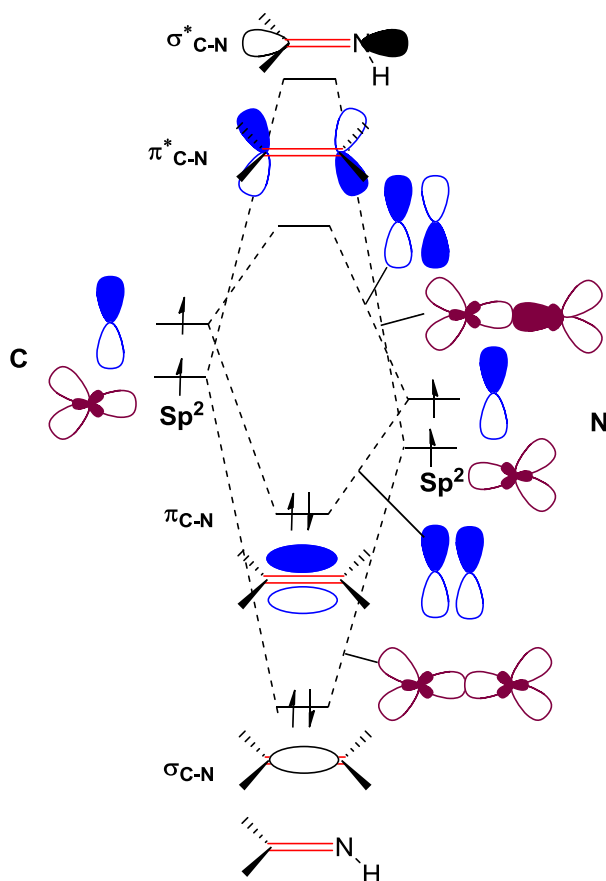
B/ Exercice bonus (8 points, la même molécule que pour la partie A/ est considérée):

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



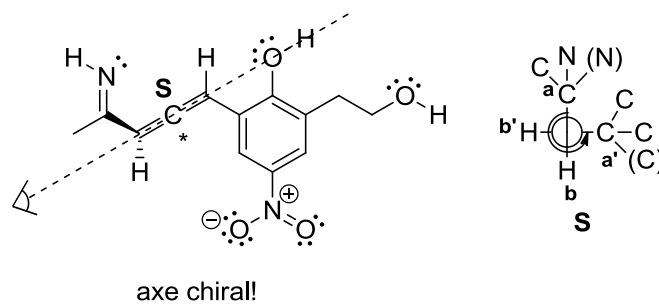
[Barème: 2 points pour les orbitales (selon % correct). 1 point pour les électrons. Points non accordés si illisible.]

2) Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales pour la double liaison C=N de l'imine (3 points).



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

3) La molécule contient un élément de chiralité. Quel est cet élément de chiralité? Déterminez la configuration absolue (R ou S) de l'élément de chiralité. (2 points)



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