

**Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique****Mardi 26 août 2014, 9h00 – 12h00****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

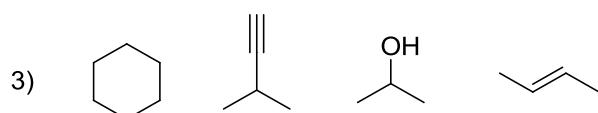
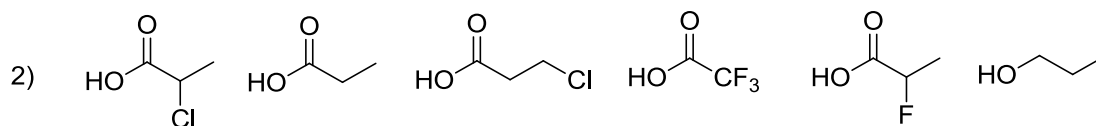
**Total** : ...../50

$$\text{Note} = \left[ \frac{\text{Total}}{45} \times 5 \right] + 1 = \text{.....}/6$$

## Exercice 1 (20 points)

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

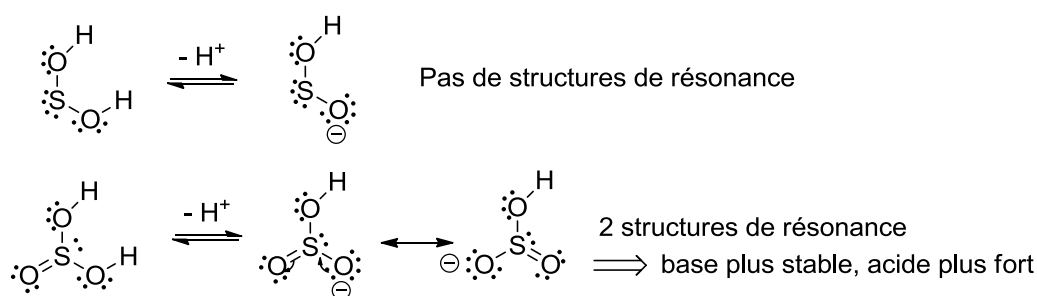
1)  $H_2SO_2$ ,  $H_2SO_3$



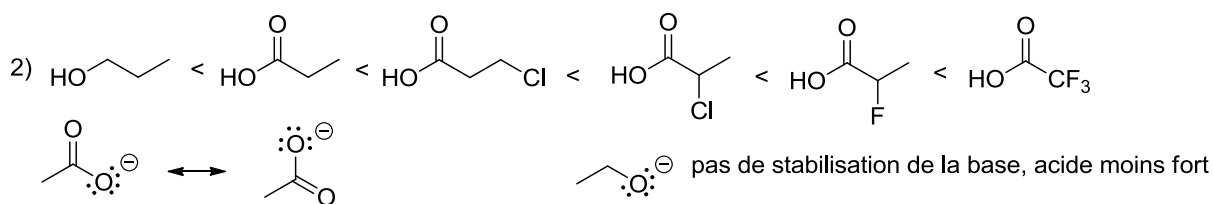
### Réponses

1)  $H_2SO_2 < H_2SO_3$

**Justifications:**



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de Lewis et de résonance, 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.)]

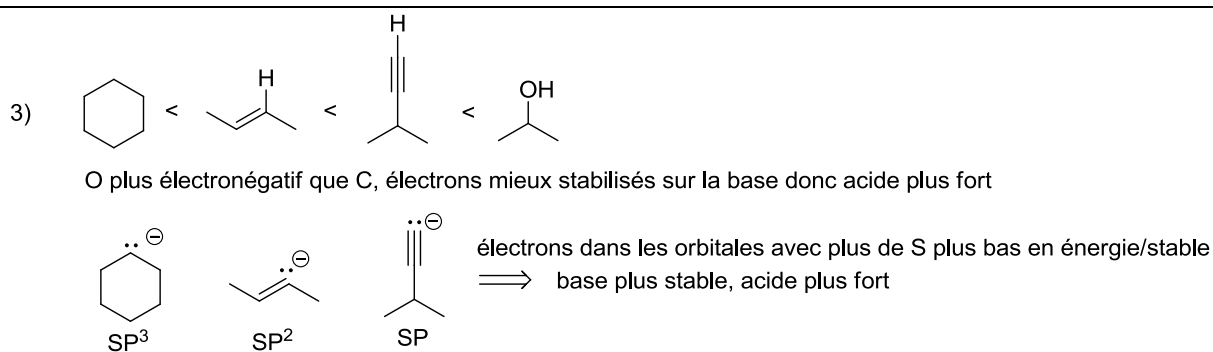


Base stabilisée par résonance, acide plus fort

base stabilisée par effet inductif, acide plus fort

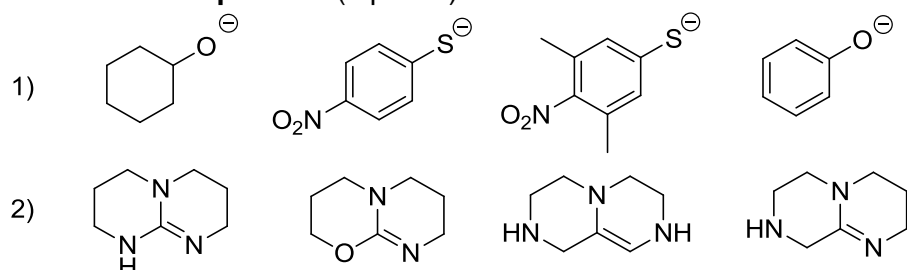
- L'effet inductif diminue avec la distance
- L'effet inductif est plus fort pour F (plus électronégatif)
- L'effet inductif augmente avec le nombre d'atomes électronégatifs

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin des structures de résonance de l'acide et la justification, 0.5 points pour le dessin de l'effet inductif et 0.5 point pour chaque influence]

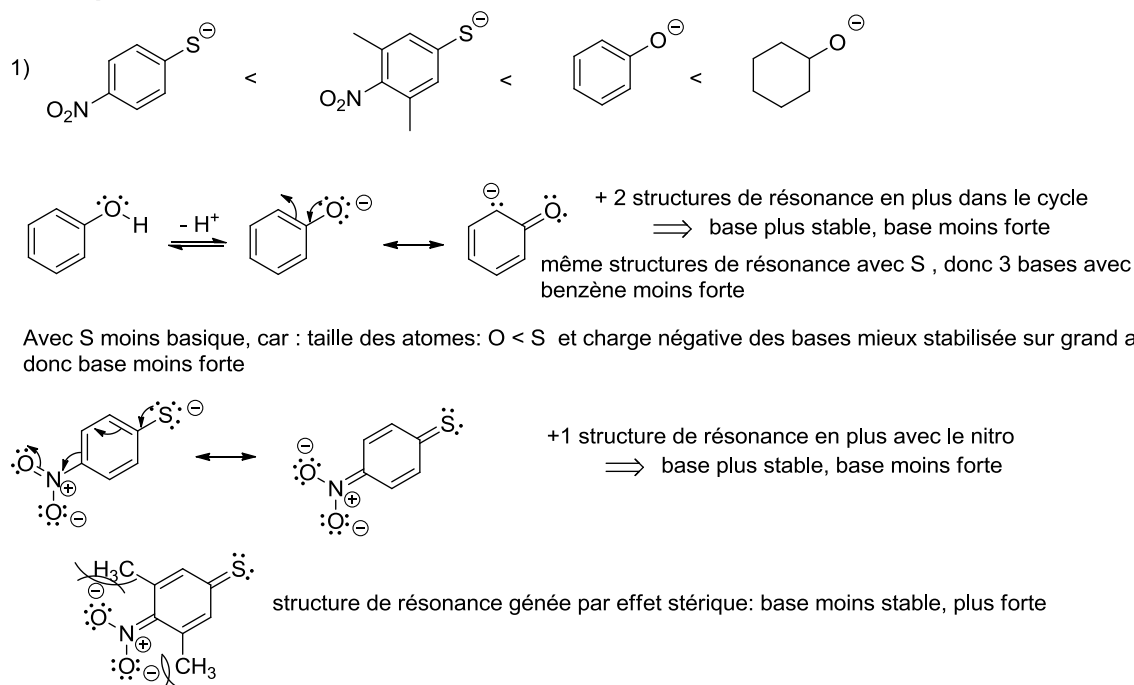


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité et son influence, 1 point pour l'hybridation des atomes et 1 point pour son influence]

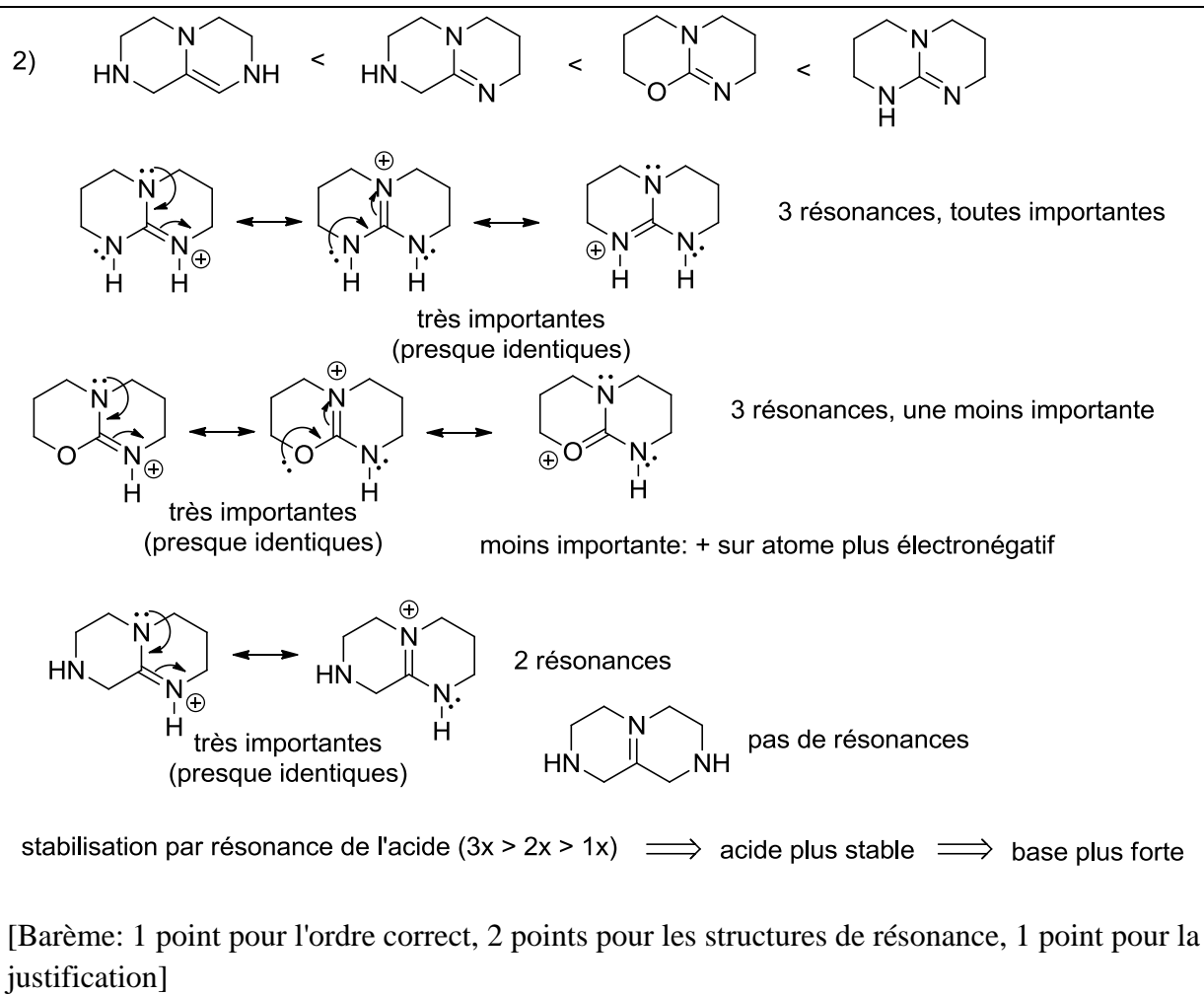
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante ( $pK_{AH}$  croissant).  
**Justifiez vos réponses.** (8 points)



### Vos réponses

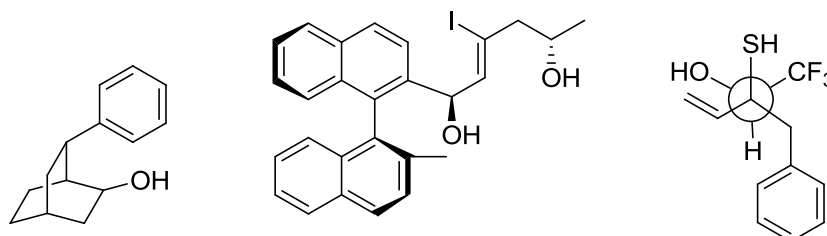


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance du benzène et son influence, 0.5 point pour la taille des atomes, 1 point pour la résonance avec le nitro, 0.5 point pour l'effet stérique]

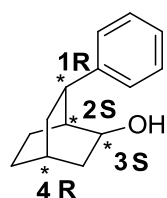


## Exercice 2 (20 points)

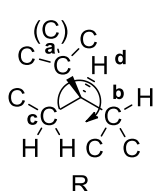
A/ Dans les molécules suivantes, indiquez les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre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



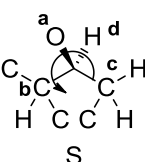
### Vos réponses



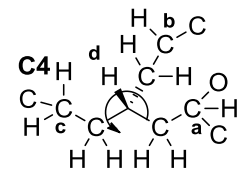
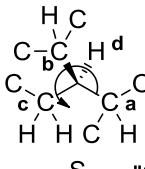
C1



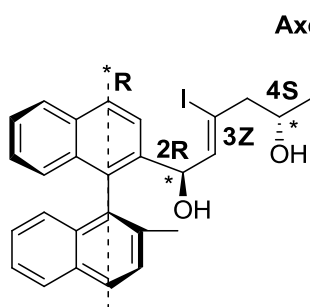
C2



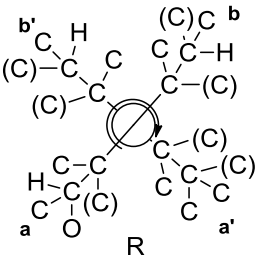
C3



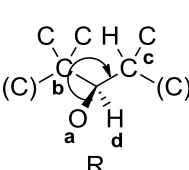
"S" Mais H devant!  $\Rightarrow$  R



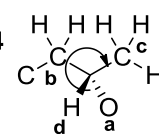
Axe1



C2

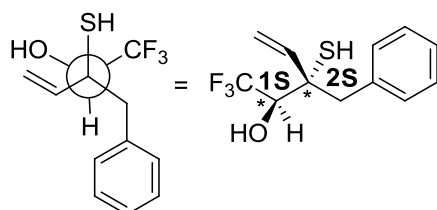
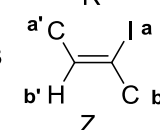


C4

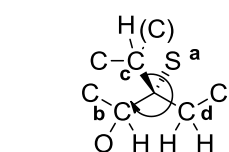
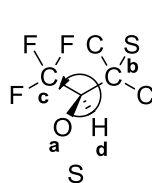


"R" Mais H devant!  $\Rightarrow$  S

DB3



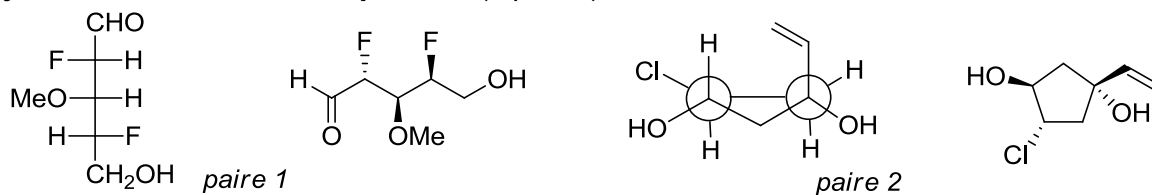
C1



"R" Mais C<sub>d</sub> devant!  $\Rightarrow$  S

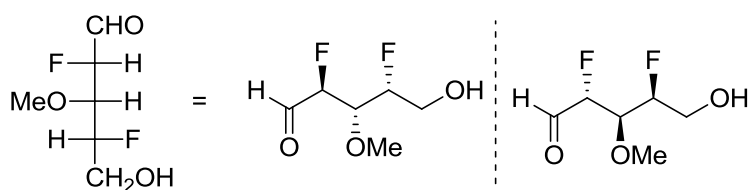
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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

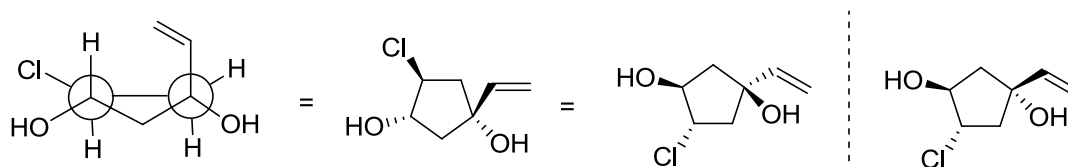
#### Paire 1



images miroir = énantiomères

[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]

#### Paire 2:



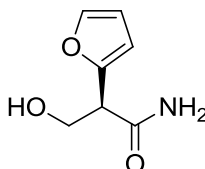
même constitution, pas identiques ni images miroir: diastéréoisomères

[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]

### Exercise 3 (10 points)

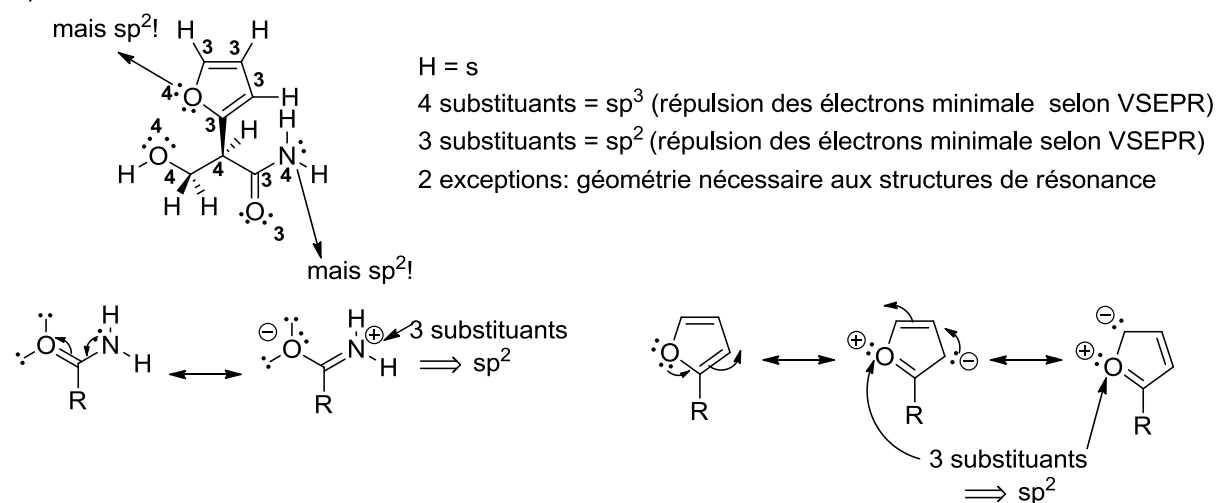
A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)



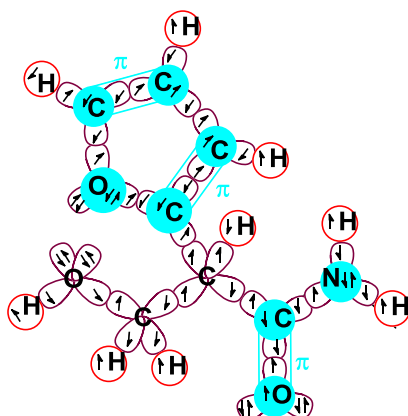
## Vos réponses

1)



[Barème: 2 points pour la structure avec hybridation (0.5 point pour H, pour les 9 autres atomes (sans les exceptions), tous corrects : 1.5 points, 8-7 autres atomes corrects : 1 points, 6-5 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 11 atomes), 1 point pour les électrons, par rapport au % correct du total. Les dessins illisibles sont incorrects.]