

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique

Mercredi 26 aout 2015, 9h00 – 12h00

Solutions avec barèmes

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 du Prof. Corminboeuf.
- Durée de l'examen : 3h00 (pour les deux parties), sauf exceptions validées par le SAC
- 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 la partie organique de l'examen.
- **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 et reprendre vos affaires.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Calculatrice non programmable
- Le tableau périodique qui sera mis à disposition.
- Le formulaire qui sera mis à disposition

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/20

Ex. N°3...../10

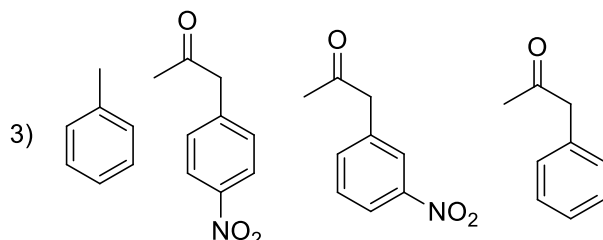
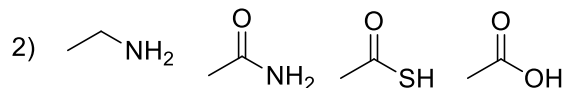
Ex N°2 :/20

Total :/50

Exercice 1 (20 points)

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

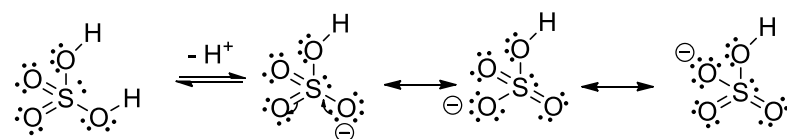
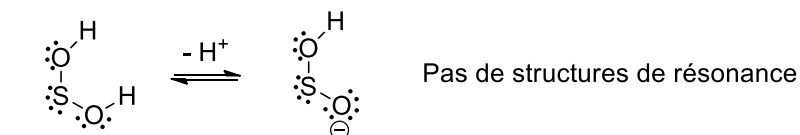
1) H_2SO_4 , H_2SO_2



Réponses

1) $H_2SO_2 < H_2SO_4$

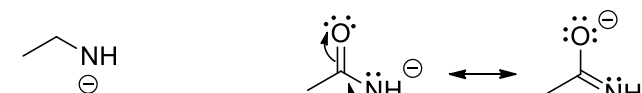
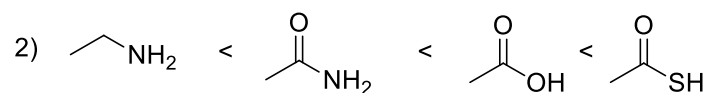
Justifications:



3 structures de résonance

\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

[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: deux oxygène de plus sur H_2SO_4 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



pas de résonance

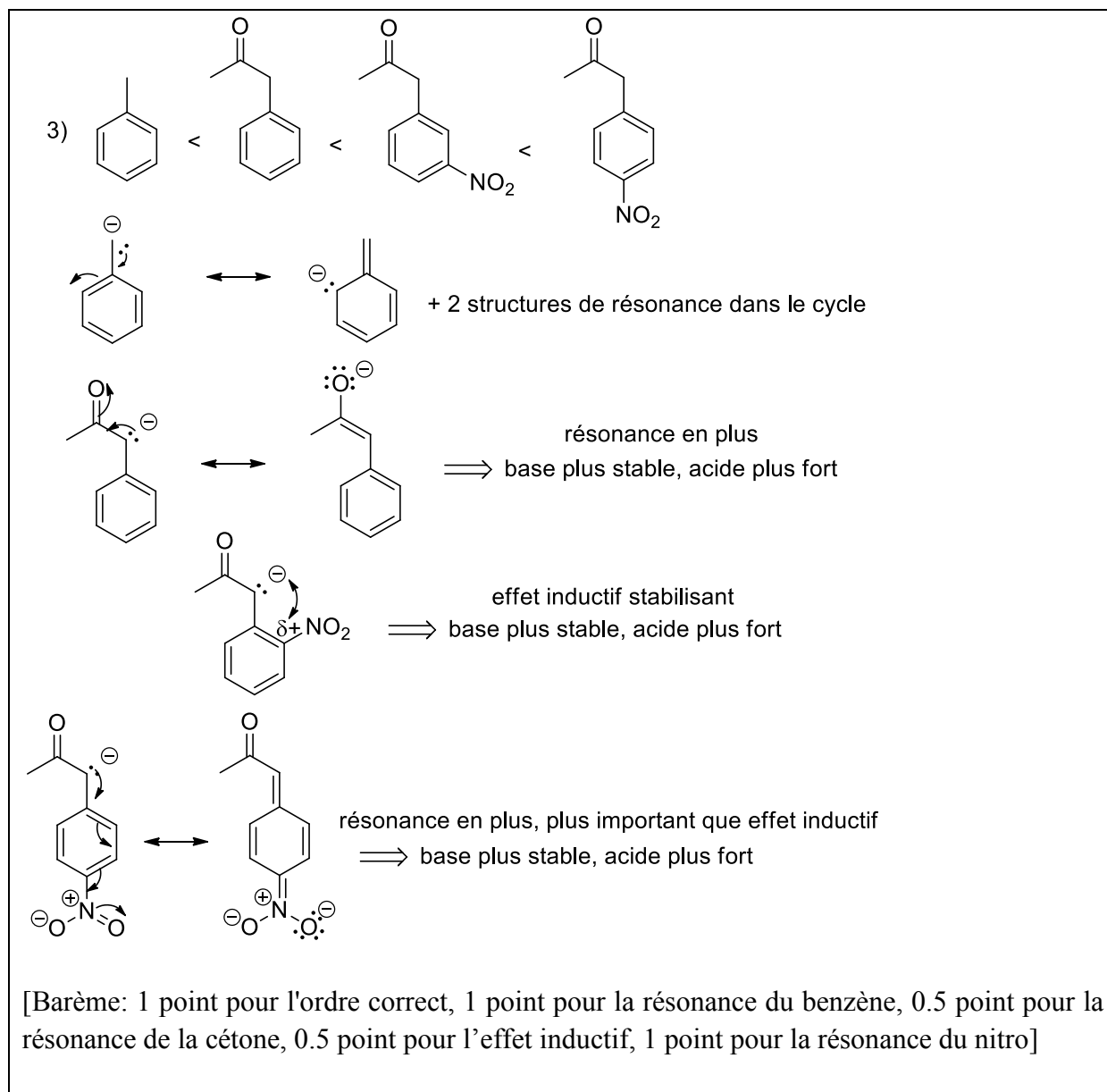
résonance

\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

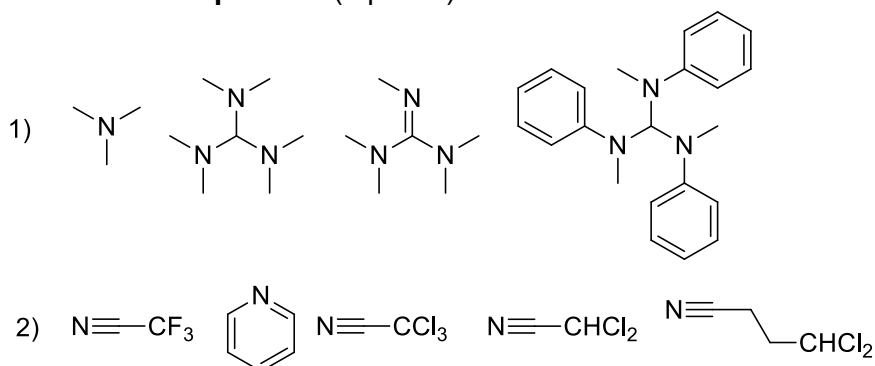
O plus électronégatif que N: base plus stable, acide plus fort

S plus grand que O: base plus stable, acide plus fort.

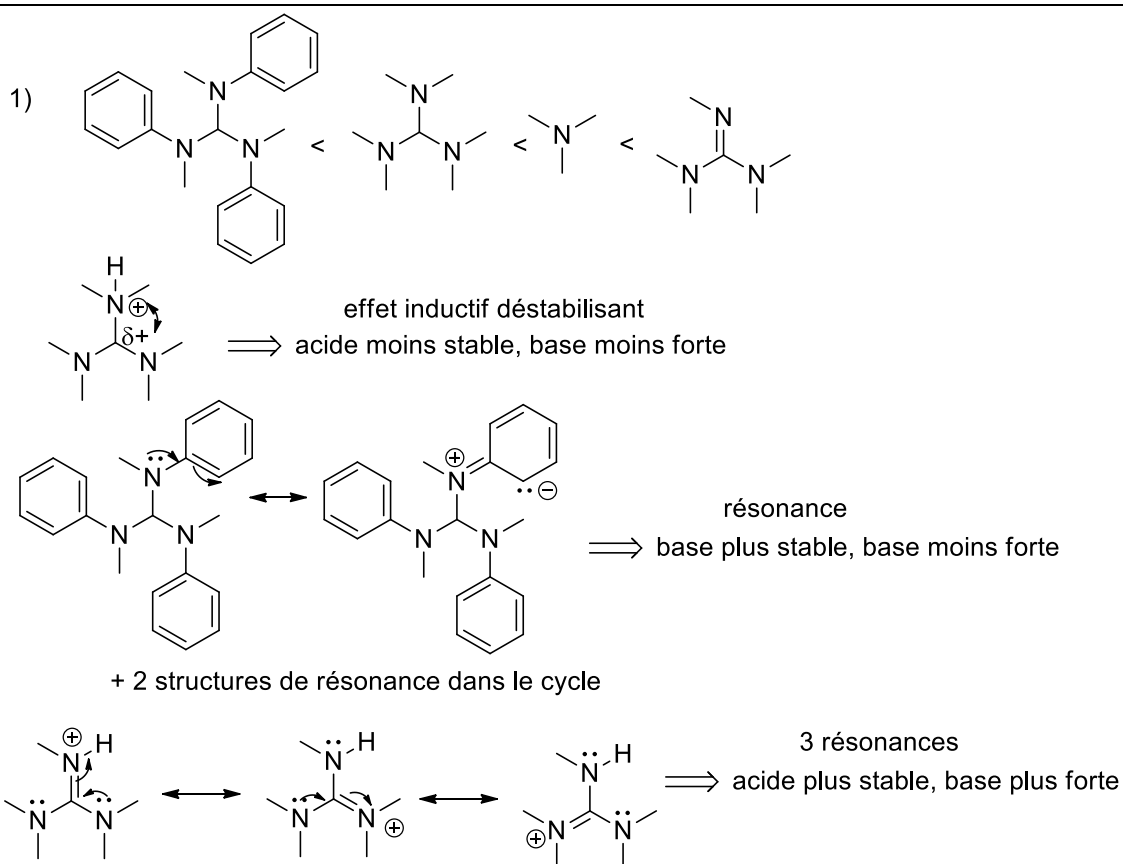
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin des structures de résonance, 1 point pour l'électronégativité et la justification, 1 point pour la taille des atomes avec justification]



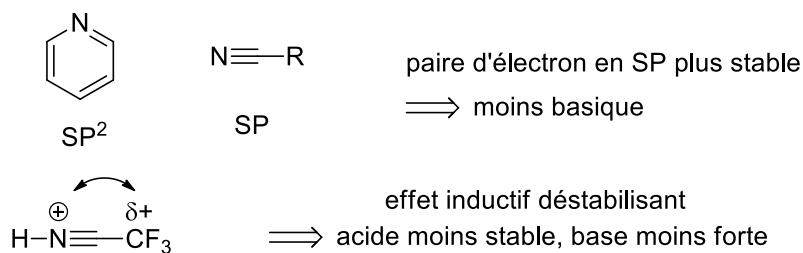
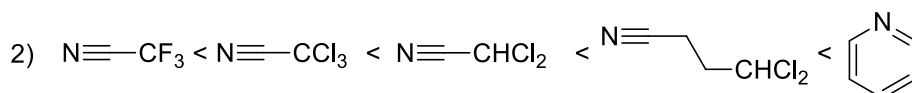
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Vos réponses



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance du benzène, 1 point pour la résonance de la guanidine]

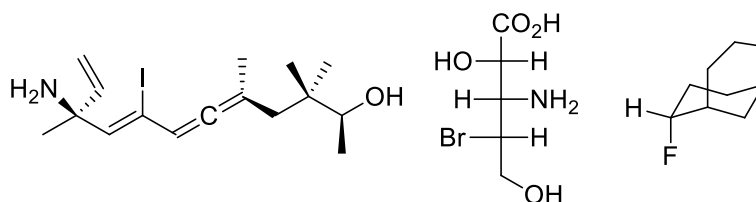


L'effet inductif: augmente avec l'électronégativité ($\text{F} > \text{Cl}$) et le nombre d'atomes, diminue avec la distance.

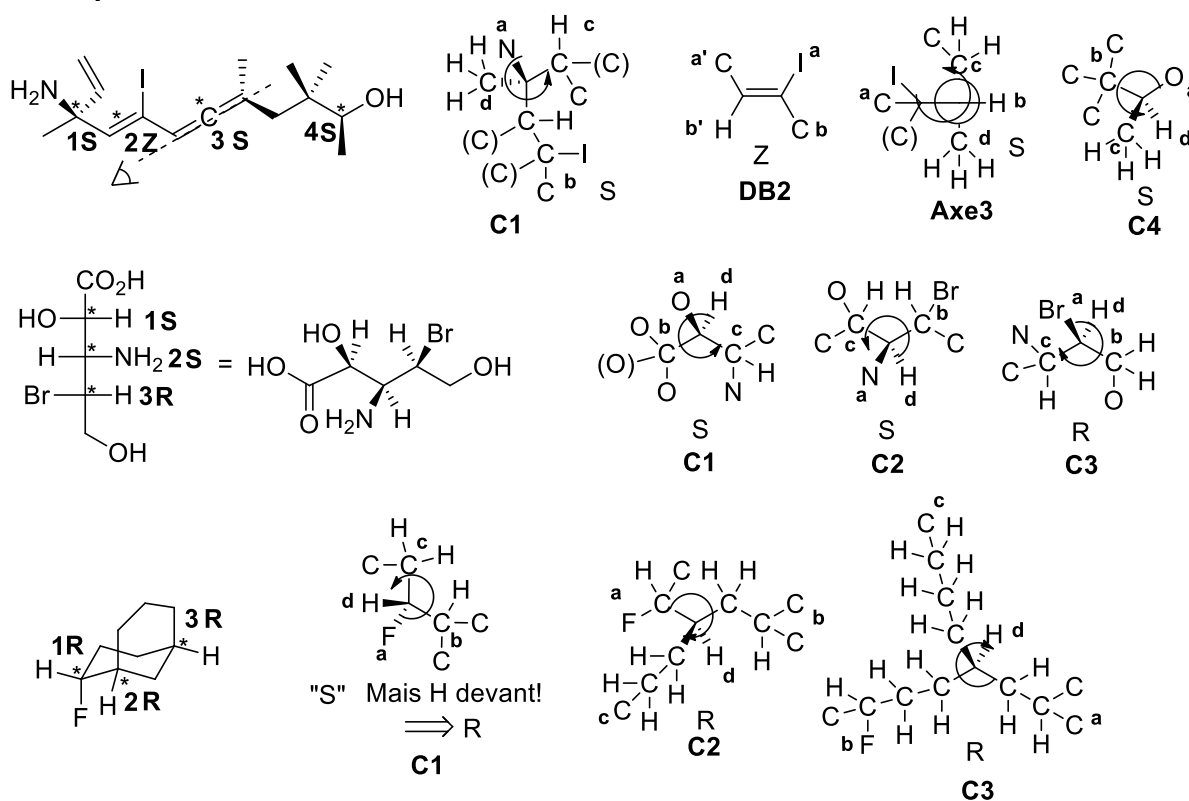
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les hybridations avec justification, 2 points pour l'effet inductif (0.5 point dessin, 0.5 points par effet)]

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)

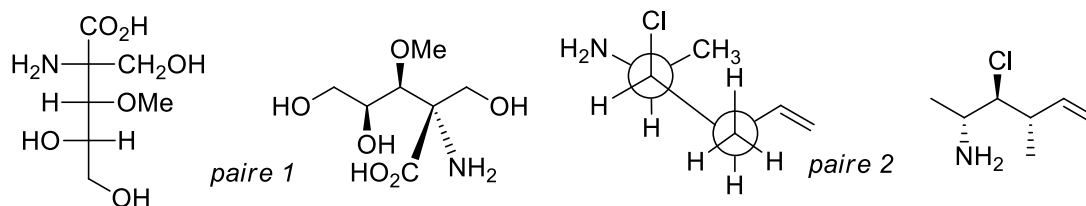


Vos réponses



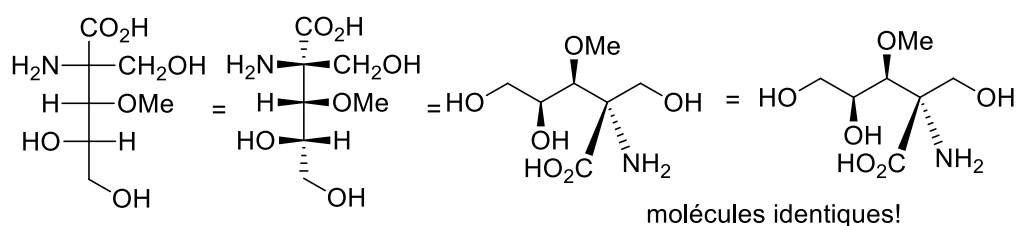
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



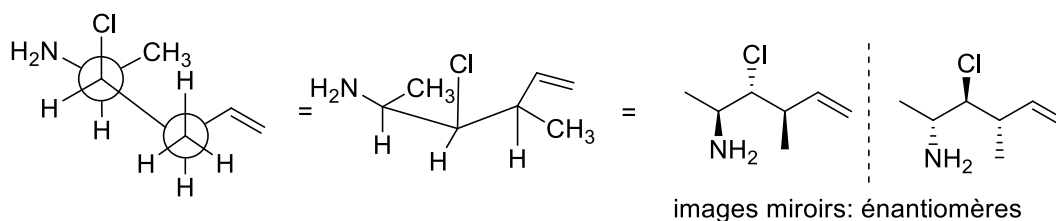
Vos réponses

Paire 1



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

Paire 2:

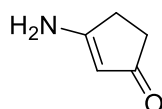


[Barème: 2 points pour la conversion dans la même projection que l'autre molécule (ou 2 point pour la détermination de la configuration absolue : 3 centres corrects = 2 points, 2 centres = 1 point, 1 centre = 0.5 point), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

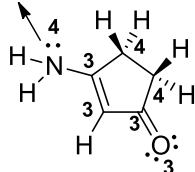
- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques sur la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajouter les électrons de manière correcte dans les orbitales. (3 points)
- 3) Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales pour la double liaison C=N (3 points).



Vos réponses

1)

mais sp^2 !

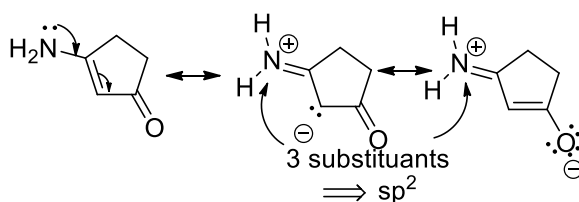


H = s

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

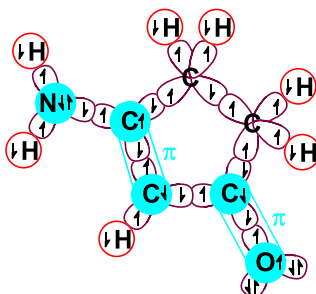
3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



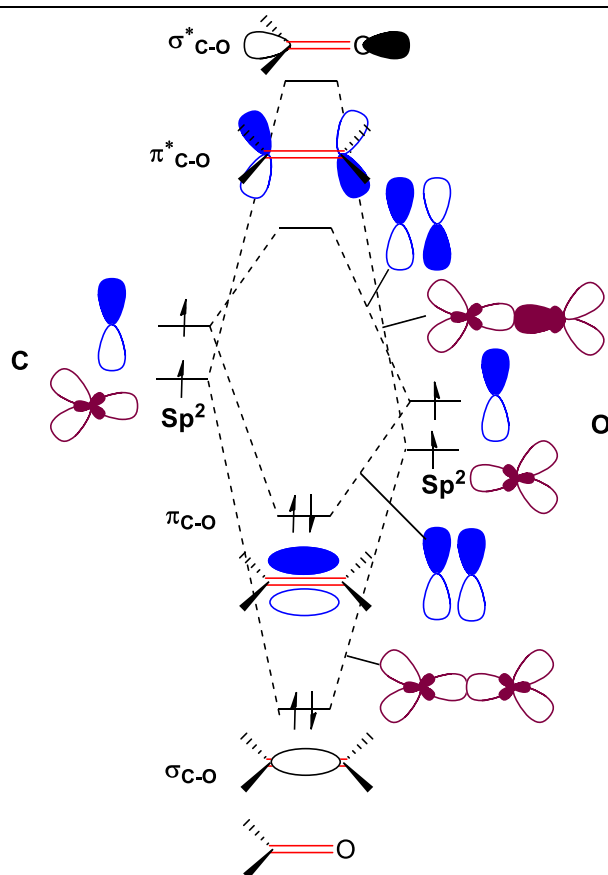
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation (0.5 point pour H, pour les 6 autres atomes, tous corrects : 1 point, 4-5 autres atomes corrects : 0.5 points). 0.5 point pour la justification VSEPR. 2 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance. (1.5 points dessin, 0.5 point justification).]

2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste en % correct sur 7 atomes), 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]