

Examen Atomes, ions, molécules et fonctions-Partie Organique

Mercredi 25 janvier 2017, 12h15 – 15h15

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, reprendre vos affaires et remplir la feuille d'évaluation.

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

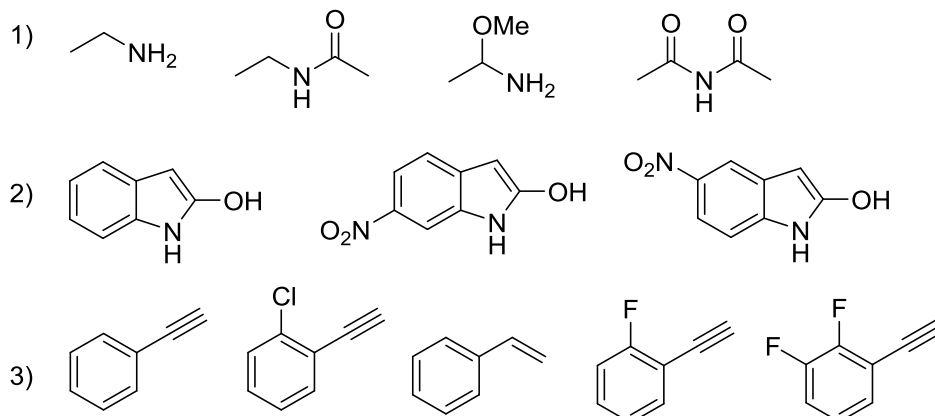
Ex. N°3...../10

Ex N°2 :/20

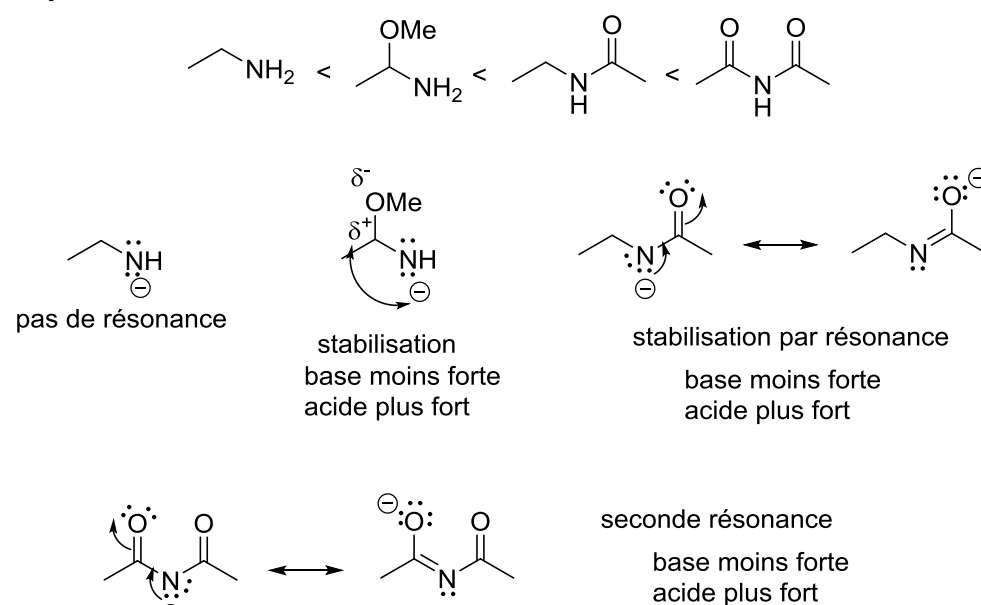
Total :/50

Exercice 1 (20 points)

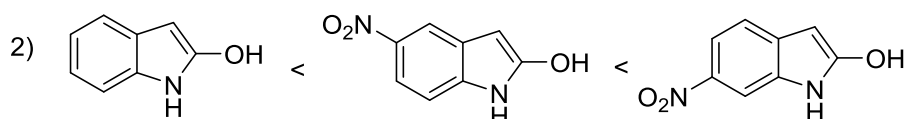
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



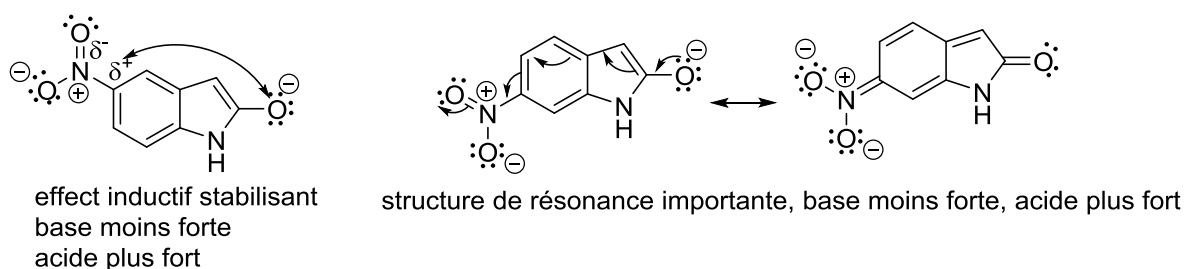
Réponses



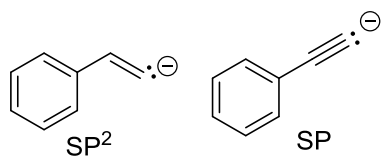
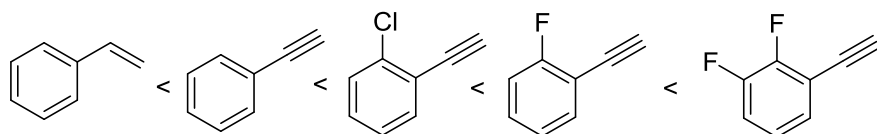
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif (0.5 point dessin, 0.5 point justification), 2 points pour les résonances (1.5 point dessin, 0.5 point justification)]



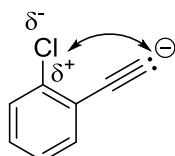
OH considéré (plus acide que NH à cause de l'électronégativité)



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif avec justification (0.5 point dessin, 0.5 point justification), 2 points pour les structures de résonance avec justification (1.5 point dessin, 0.5 point justification)]



charge sur SP mieux stabilisée (plus de S, plus stable), base plus stable, acide plus fort

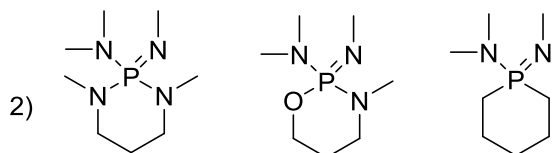


effet inductif stabilisant
base moins forte, acide plus fort
effet plus fort pour F (EN(F) > EN (Cl)),
augmente avec le nombre de F

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'hybridation avec justification, 2 points pour l'effet inductif : 1 point dessin, 0.5 EN, 0.5 nombre]

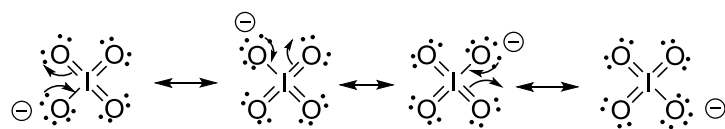
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)

1) IO_3^- , IO_4^-

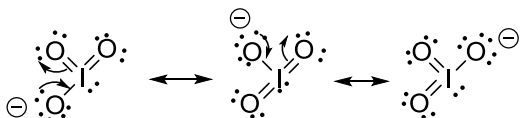


Vos réponses

1) $IO_4^- < IO_3^-$

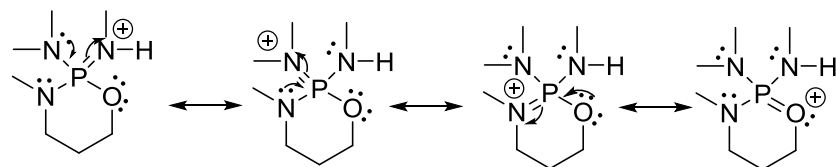
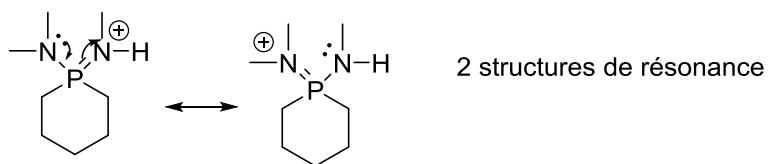
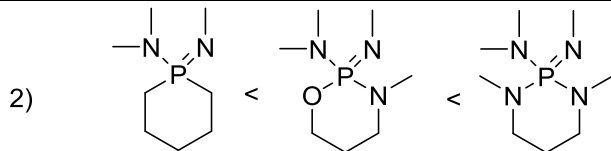


4 structures de résonance
base très stable, très faible

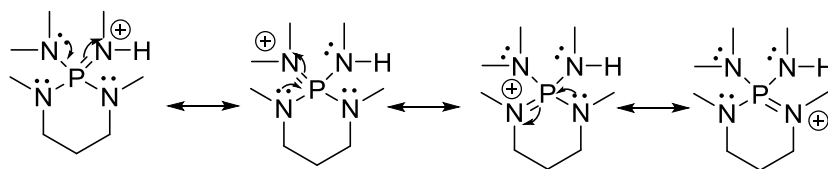


3 structures de résonance
base moins stable, plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification par les résonances, 2 points pour les dessins]



4 structures de résonance
acide plus stable, base plus forte

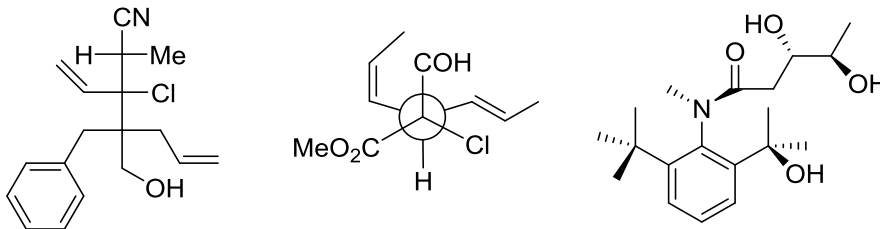


4 structures de résonance
la dernière avec + sur N, moins électronégatif que O
acide encore plus stable, base encore plus forte

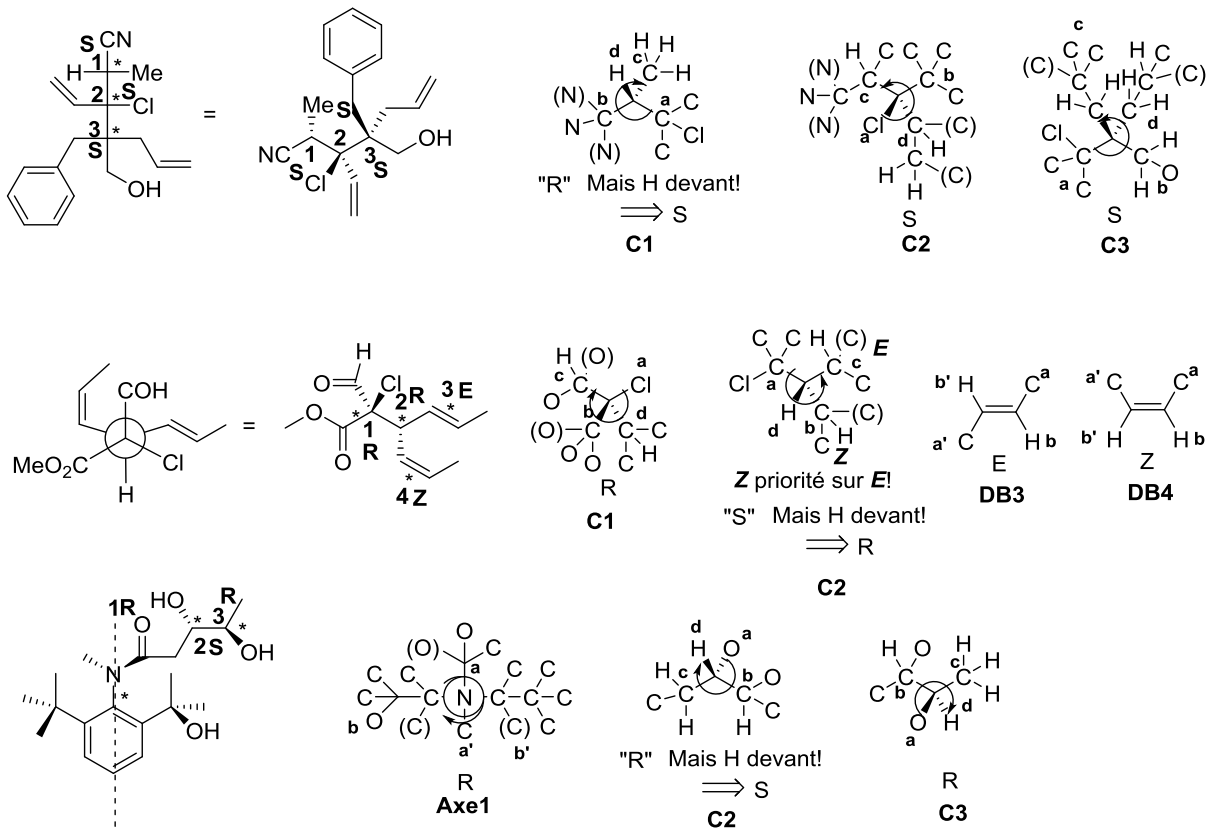
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]

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)

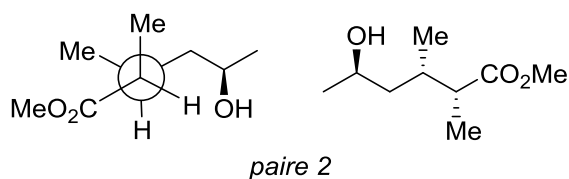
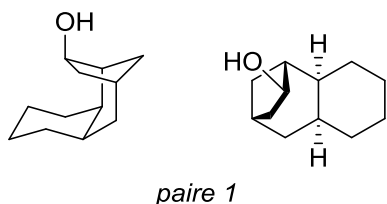


Vos réponses



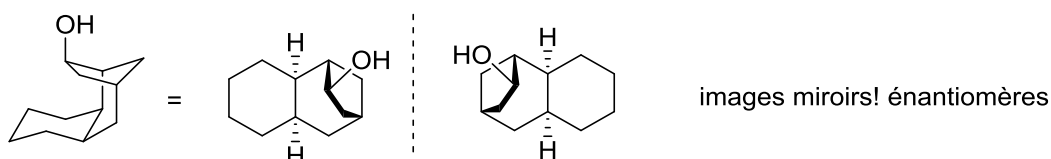
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

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)



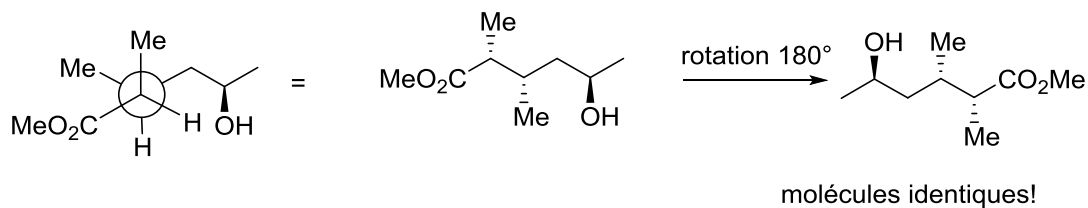
Vos réponses

Paire 1



[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 5 centres corrects : 2 points, 4 centres : 1.5 points, 3 centres : 1 point, 2 centres : 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2:

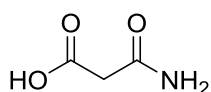


[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 point, 1 centre : 0.5 point, (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Exercice 3 (10 points)

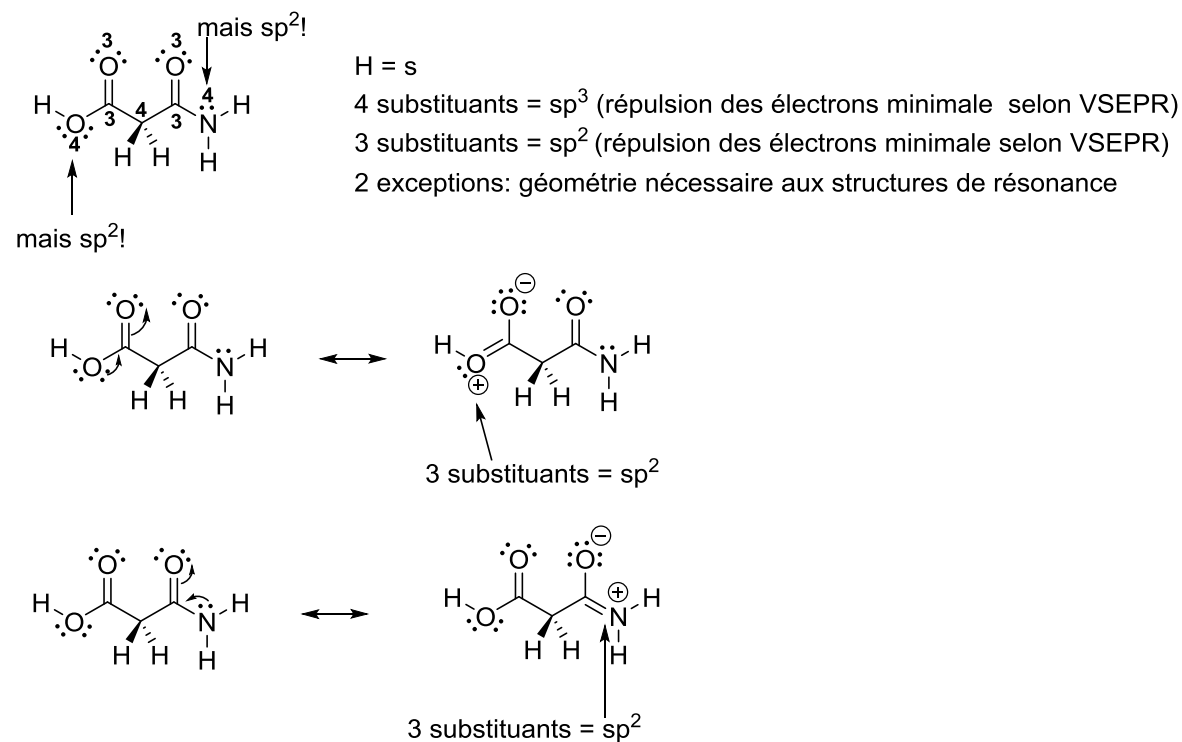
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Justifier les exceptions sur la base de structures de résonance. (3 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Le modèle de Lewis pour dessiner les molécules est limité. En utilisant les structures de résonance et les interactions entre orbitales, il est possible d'obtenir des structures plus proches de la réalité. Dans la molécule ci-dessous, quelles liaisons simples et doubles dévieront de leur longueur standard? Essayer de classer et d'expliquer l'importance de ces déviations en utilisant les structures de résonance **et** le modèle des orbitales. (4 points)



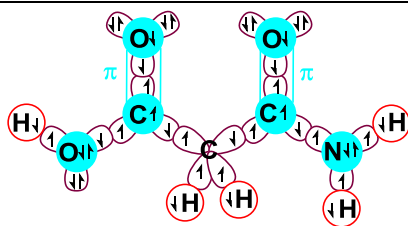
Vos réponses

1)



[Barème: 1 point pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1 point, 4-5 atomes corrects : 0.5 points, l'ensemble des H compte comme 1 atome). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1.5 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance (0.5 point par résonance, 0.5 point pour justification)]

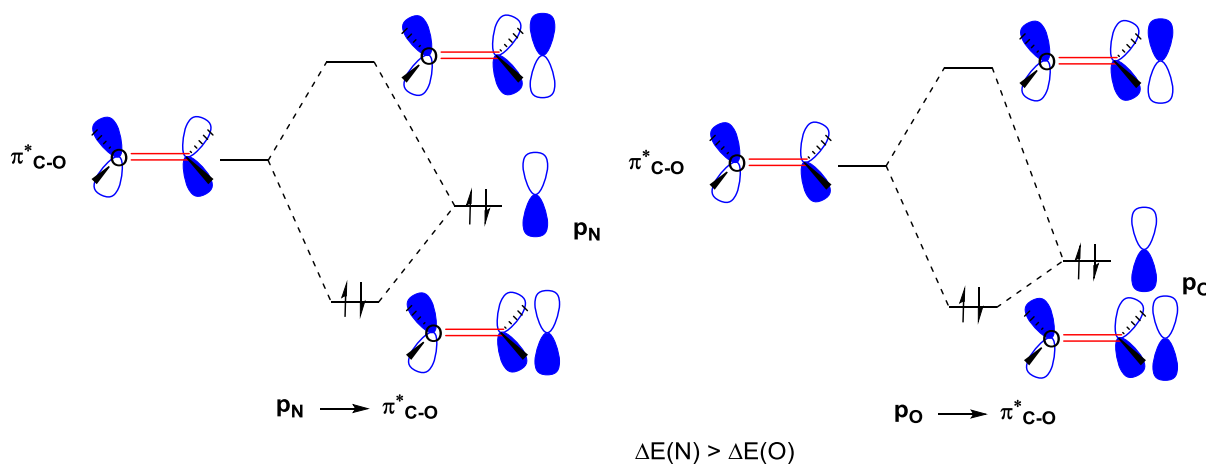
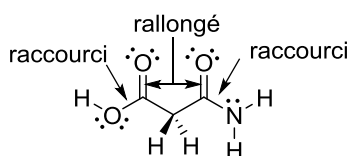
2)



[Barème: 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste 0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)

Avec les structures de résonance, on remarque que les doubles liaisons C=O deviennent partiellement une liaison simple et donc se rallongent, et les liaisons C-O et C-N de l'ester et de l'amide deviennent partiellement doubles, donc plus courtes. Cette effet est plus fort pour l'amide, car une charge plus est plus stabilisée sur l'azote moins électronégatif.



P

Par les orbitales, on arrive à la même conclusion : formation d'une double liaison partielle par interaction p_N/p_O avec π^*_{C-O} , l'interaction est plus forte pour N, car les orbitales sont plus proches en énergie.

[Barème: 1 point pour les changements de structure corrects, 1 point pour la justification par structure de résonance pour les doubles liaisons et l'effet plus fort de l'azote, 2 points pour la justification par orbitales (1.5 points dessin, 0.5 point justification)]