

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions

Exercices_Séance 22 novembre 2013

Exercice 1 (11 points)

Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise en trois dimensions à l'aide du modèle VSEPR. (9 points)

Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible? (2 points)



Exercice 2 (19 points)

a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution en incluant la structure en trois dimensions pour la formule brute C_3H_5F . (11 points)

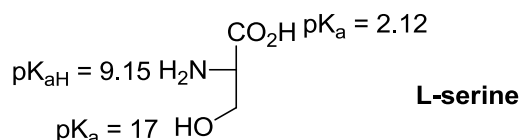
b) Dessiner au moins 3 isomères de constitutions pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet.

Exercice 3 (12 points)

Pour la sérine (structure ci-dessous), un acide aminé naturel :

- 1) Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes et dessinez de manière explicite la structure abrégée de l'acide carboxylique, puis proposez une structure en trois dimensions plus précise à l'aide du modèle VSEPR. (3 points)
- 2) Dessiner les charges partielles induites et donnez les états d'oxydation des atomes. (6 points)
- 3) Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. (3 points)



Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

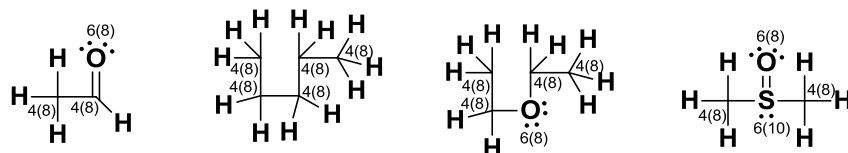
Solutions Exercices_Séance n°1_22 novembre 2013

Exercice 1 (11 points)

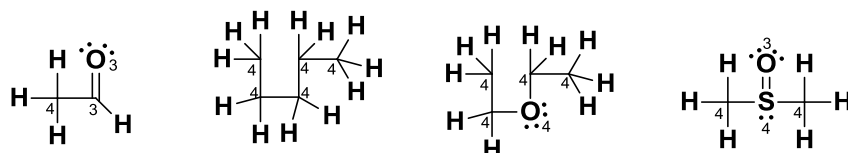
Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise à l'aide du modèle VSEPR. (9 points).



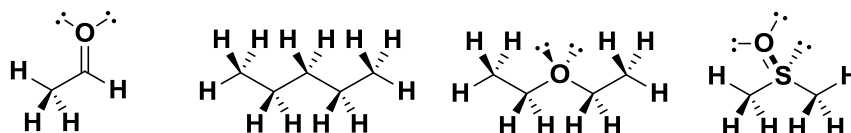
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seule les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbones ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (entre parenthèse, l'exception est l'hydrogène, qui a un électron de valence et 2 électrons pour atteindre la structure de l'hélium (non dessiné pour ne pas surcharger le dessin)). Les électrons de valence sont ceux directement lié à l'atome (les paires d'électrons et un électron de chaque liaison). Pour contrôler l'octet, les 2 électrons des liaisons sont comptés.



Etape 2: Compter le nombre de substituants liés à chaque atome. Attention, les paires d'électrons comptent également comme substituants! (l'hydrogène a seulement un substituant, pas dessiné pour ne pas surcharger le dessin)

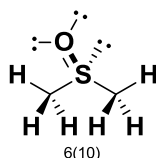


Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaînes est la structure en zig-zag ci-dessous.



[Barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 points pour chaque structure (- 1 point par centre incorrect). 9 points au total]

Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible? (2 points)



Comme déjà remarqué lors de l'étape 1, la règle de l'octet n'est pas respectée sur le soufre pour le diméthyl sulfoxyde: il y a 10 électrons! Cela est possible car le soufre appartient à la 3^{ème} rangée, pour laquelle la règle de l'octet n'est plus valable.

[Barème : 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification]

Remarque: Les 3 étapes décrites dans cet exercice sont très importantes en chimie organique et seront réutilisées pratiquement pour tous les exercices, même si elles ne seront plus décrites autant en détails. Avec l'expérience, vous serez capable de passer directement à la structure finale.

Exercice 2 (19 points)

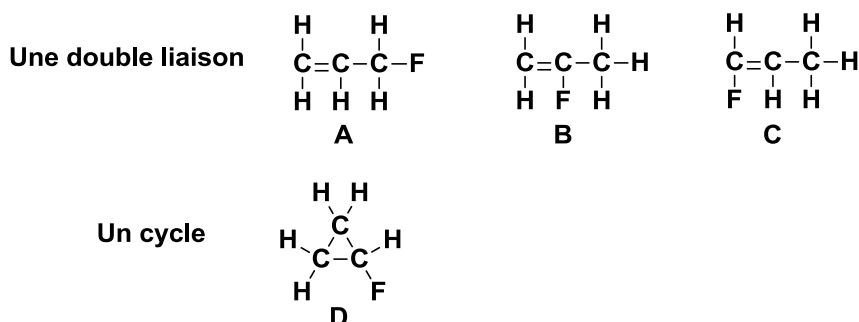
a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution pour la formule brute C_3H_5F . (11 points).

Etape 1 : Valences : C = 4, H = 1, F = 1, Donc 3 atomes avec 4 électrons de valence libre et 6 atomes avec 1 électron de valence libre.

Etape 2 : Degré d'insaturation : $I = (2 + 2 * 3 - 1 * 6) / 2 = 1$: donc un degré d'insaturation (une double liaison ou un cycle).

[barème : 1 point pour la formule et les valences et 1 point pour la réponse]

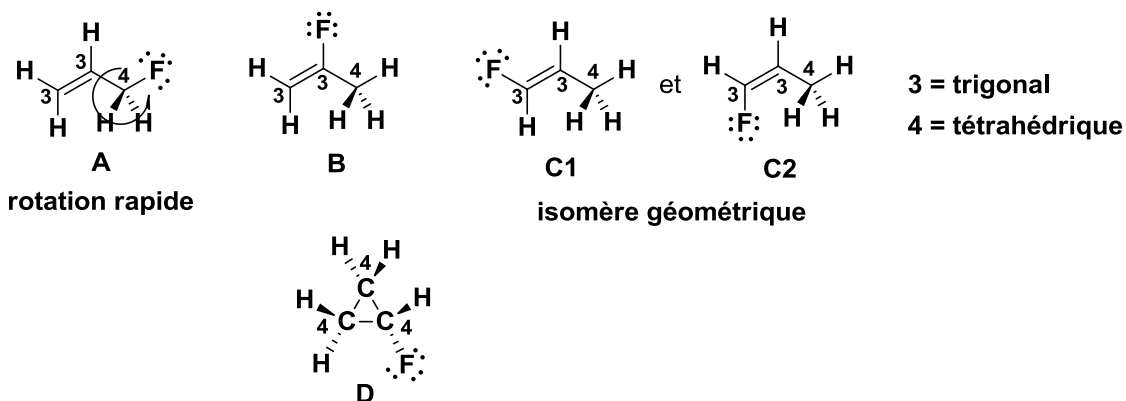
Etape 3 : Dessiner les connectivités possibles :



Avec l'aide du degré d'insaturation et des valences, il est possible de dessiner les isomères de constitution, ils doivent contenir soit une double liaison, soit un cycle. La double liaison doit être entre les atomes de carbones, il suffit ensuite de déplacer l'atome de fluor pour obtenir les différentes possibilités (3 possibilités, déplacer la double liaison conduit au même résultat). Une seule molécule cyclique est possible.

[barème : 1 point par isomère (4 points)]

Etape 4 : Passer en trois dimensions avec VSEPR :



Les carbones avec 3 substituants sont trigonaux, les carbones avec 4 substituants sont tétraédriques. Les structures en 3 dimensions font apparaître également d'autres possibilités d'isomérisation qui seront discutées en détail dans la deuxième partie du cours : les conformations obtenues en tournant autour des liaisons simples (un procédé très rapide à température ambiante qui ne résulte pas en des molécules qui peuvent être isolées) et les isomères de géométrie pour les doubles liaisons, qui sont stables à température ambiante.

[barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 1 point par structure (4 points). La description des isomères de géométrie n'est pas encore requise à ce point du cours]

b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet.

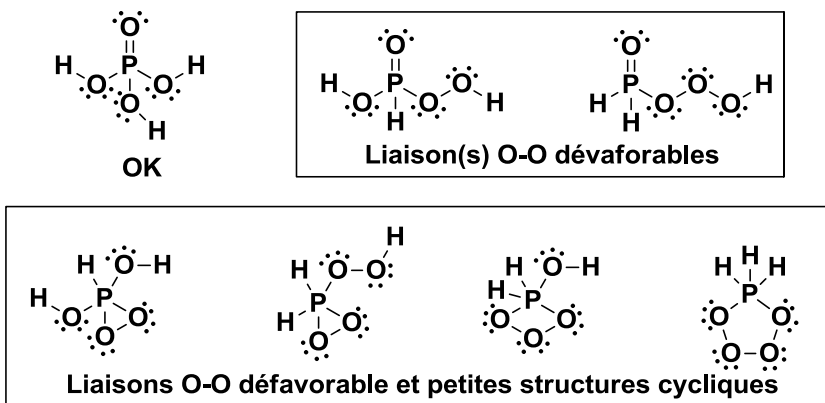
De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3^{ème} rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième rangée, il n'est plus nécessaire de suivre l'octet : la structure de résonance avec des charges n'est pas incorrecte, mais moins importante que celle avec la double liaison P=O.

En tenant compte du fait que le phosphore peut accepter plus d'électrons que l'octet, on peut également appliquer la formule pour le degré d'insaturation, mais avec deux valeurs différentes pour le nombre de liaisons pour P : 3 et 5. On obtient alors les résultats suivants pour H_3PO_4 : pour P avec 3 liaisons : $(2 + 1 \cdot 1 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 0$ et pour P avec 5 liaisons : $(2 + 1 \cdot 3 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 1$. En regardant les solutions, on voit que cela est effectivement correct (Attention : pour la structure de résonance contenant les charges +/-, il faut également compter une liaison ionique entre le plus et le moins !)

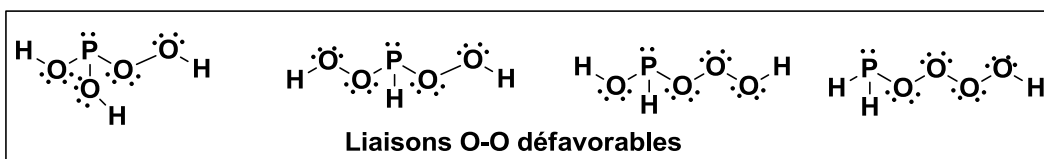
Finalement, un autre fait important non discuté en cours est que les liaisons entre atomes de taille très différentes sont faibles et défavorables (liaison P-H), ce qui renforce encore l'instabilité de certains isomères.

[barème : 1 point par structure correct + 1 point pour l'analyse (6 points), 2 points pour la structure la plus stable avec justification. -0.5 point global si les structures avec séparation de charge sont utilisées.]

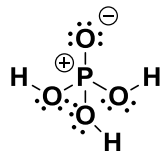
1) Avec 5 liaisons et sans paire d'électrons sur P (possible pour la 3ème rangée!).



2) Avec 3 liaisons et une paire d'électrons sur P.



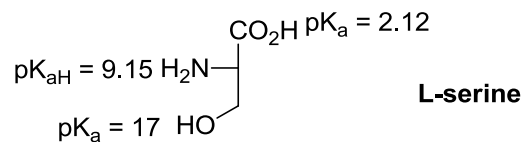
Structure de résonance également correcte mais moins importante:



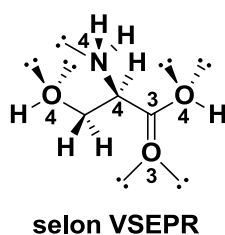
Exercice 3 (12 points)

Pour la sérine (structure ci-dessous), un acide aminé naturel :

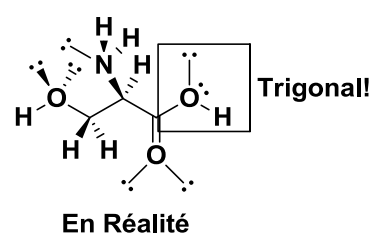
- 1) Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes et dessinez de manière explicite la structure abrégée de l'acide carboxylique, puis proposez une structure en trois dimensions plus précise à l'aide du modèle VSEPR. (3 points)
- 2) Dessiner les charges partielles induites et donnez les états d'oxydation des atomes. (6 points)
- 3) Dessiner la structure majoritaire (sans information 3D) à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. (3 points)



1)



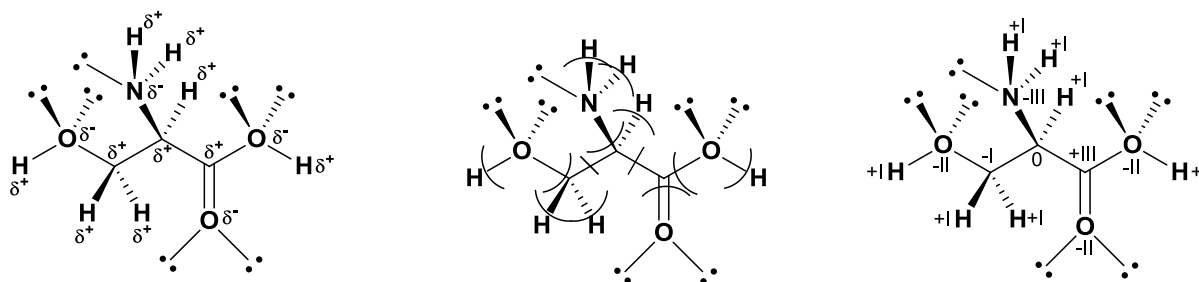
3 = trigonal
4 = tétraédrique



Les carbones avec 3 substituants sont trigonaux, les carbones avec 4 substituants sont tétraédriques. Nous avons ici un rare exemple pour lequel le modèle VSEPR ne correspond pas complètement à la réalité : l'oxygène du groupe OH de l'acide est trigonal, non tétraédrique. Nous verrons plus tard les raisons de cette exception.

[barème : 1 point pour la justification, 2 points pour la structure, - 1 point par centre incorrect. Il n'est naturellement pas nécessaire à ce moment du cours de se rendre compte de l'exception, cela sera fait plus tard.]

2)



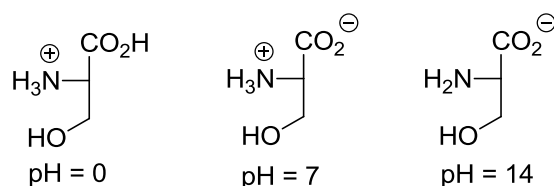
EN(H) = 2.1
 EN(C) = 2.5
 EN(N) = 3.0
 EN(O) = 3.5

La différence d'électronégativité permet de déterminer les charges partielles sur les atomes. Si plusieurs effets s'opposent, c'est la plus grande différence d'électronégativité qui décide (en général, l'influence des hétéroatomes domine).

L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, on compte un électron pour chaque atome. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 5 pour N, 6 pour O).

[barème : 3 points pour les charges partielles, 3 points pour les états d'oxydations, - 1 point par erreur]

3)



La structure résulte directement de la définition de pK_a et pK_{aH} :

Le groupe fonctionnel est protoné si le pH est plus haut que le pK_a ou le pK_{aH} . Si le pK_a est donné, cela signifie que la structure dessinée est protonée. Si le pK_{aH} est donné, cela signifie que la structure déprotonée est dessinée !

[barème : 1 point pour chaque structure correcte.]

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°2-3_2 décembre 2013

Exercice 1 (18 points)

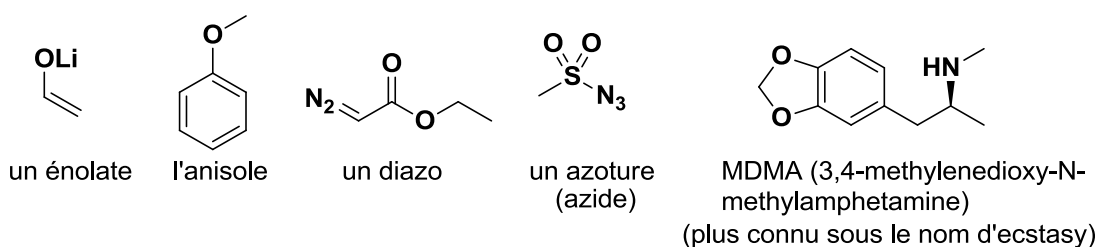
Composés chlorés du méthane: Le méthane et ses composés chlorés ont les points d'ébullition suivants: méthane: CH_4 , $-164\text{ }^\circ\text{C}$, chlorométhane: CH_3Cl , $-24\text{ }^\circ\text{C}$, dichlorométhane: CH_2Cl_2 , $40\text{ }^\circ\text{C}$, chloroforme: CHCl_3 , $61\text{ }^\circ\text{C}$ et tétrachlorométhane: CCl_4 , $76\text{ }^\circ\text{C}$.

1) Analyser les différents types de liaisons en utilisant les charges partielles et déterminer l'état d'oxydation des atomes. Analyser finalement la polarité globale des molécules en utilisant les vecteurs obtenus en analysant la polarité des liaisons. (15 points)

2) Essayer de rationaliser les points d'ébullition observés en utilisant votre analyse. (3 points)

Exercice 2 (25 points)

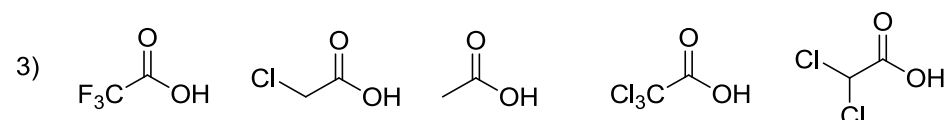
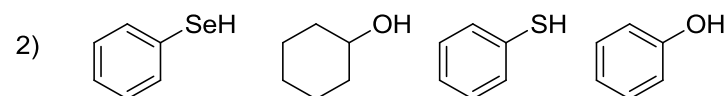
Pour les molécules suivantes, dessiner les structures de résonance les plus importantes. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. Finalement, déterminer les positions électrophiles et nucléophiles des molécules en vous basant sur vos structures de résonance, les charges et l'électronégativité des atomes. Indication: les structures de résonance demandant la rupture d'une liaison sigma peuvent être négligées, sauf si la différence d'électronégativité est très grande (> 1.2).



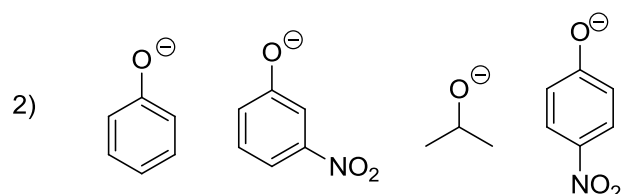
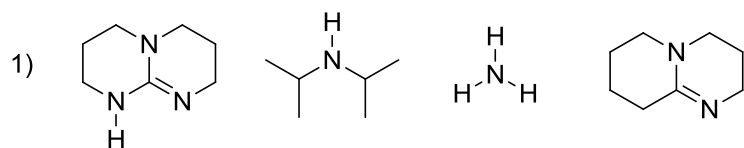
Exercice 3- Examen AIMF 2012-2013 (20 points)

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

1) HNO_3 , HNO_2



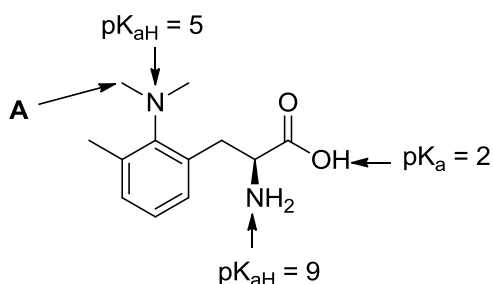
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{aH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Exercice 4- (questions 2 et 3 de l'examen AIMF 2012-2013) (8 points)

A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:

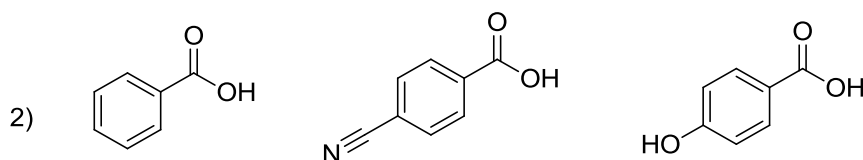
- 1) Dessiner la structure de la molécule au pH suivants: 1, 4, 7 et 12. (4 points)
- 2) Rationalisez la grande différence de basicité entre les 2 atomes d'azote. (2 points)
- 3) Le pK_a de l'acide est 2.0, alors que pour l'acide acétique (CH_3CO_2H) le pK_a est 4.7. Expliquez cette différence. (2 points)



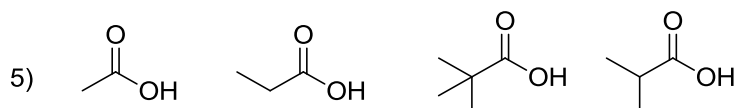
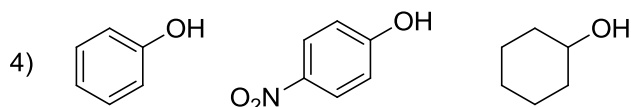
Exercice 5-Examen AIMF 2011-2012 (20 points)

Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante. Justifiez vos réponses.

1) H_2SO_4 , H_2SO_3



3) HCl, HI, HBr, HF



EPFL ISIC
Prof. Jérôme Waser
Bât BCH 4306
CH 1015 Lausanne

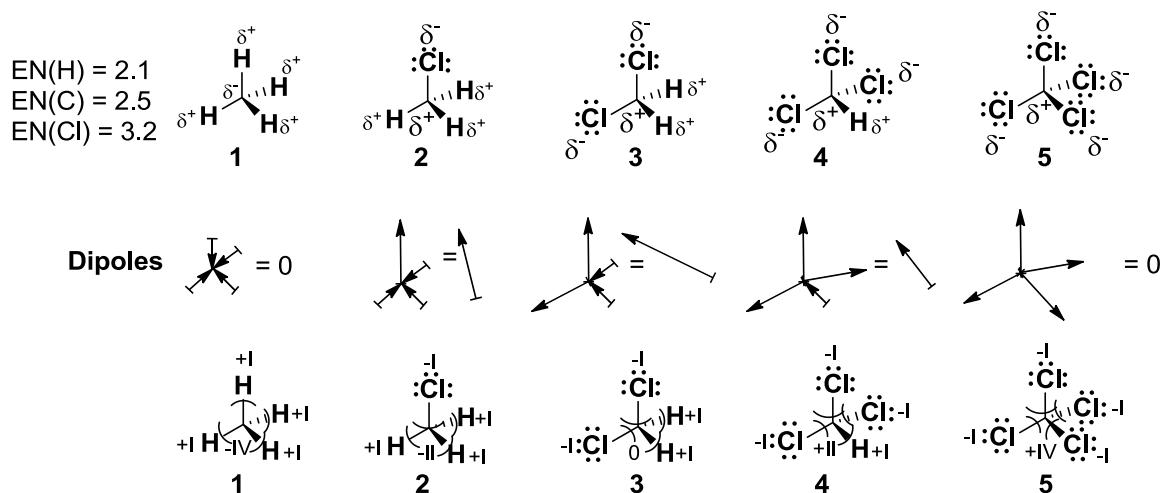
Téléphone +4121 693 93 88
: +4121 693 97 00
Fax : jerome.waser@epf
E-mail : l.ch
Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I
Exercices_Séance n°2-3_2 décembre 2013- Solutions

Exercice 1 (18 points)

Composés chlorés du méthane: Le méthane et ses composés chlorés ont les points d'ébullition suivants: méthane: CH₄, -164 °C, chlorométhane: CH₃Cl, -24 °C, dichlorométhane: CH₂Cl₂, 40 °C, chloroforme: CHCl₃, 61 °C et tétrachlorométhane: CCl₄, 76 °C.

1) Analyser les différents types de liaisons en utilisant les charges partielles et déterminer l'état d'oxydation des atomes. Analyser finalement la polarité globale des molécules en utilisant les vecteurs obtenus en analysant la polarité des liaisons. (15 points)

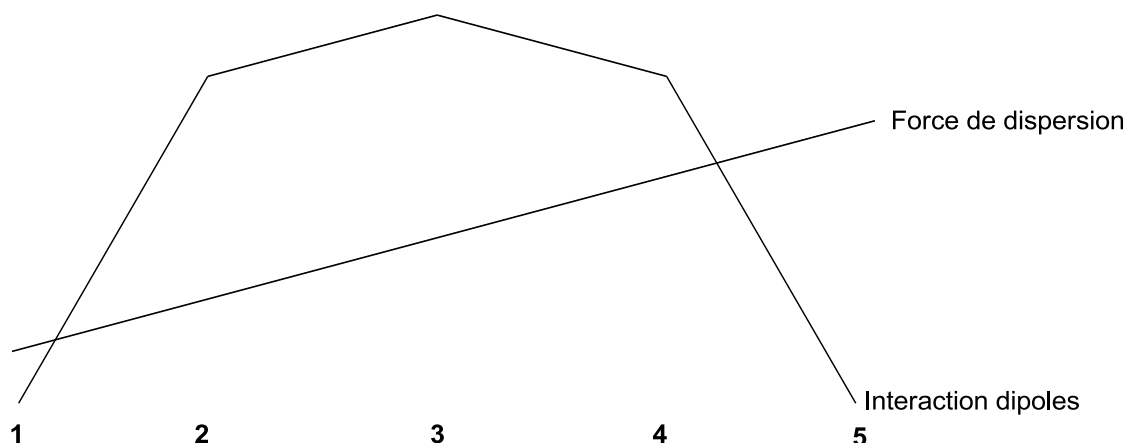


En utilisant la notation de Lewis et les électronégativités des atomes, on obtient les charges partielles indiquées. La polarisation est plus forte entre le chlore et le carbone ($\Delta EN = 0.7$) qu'entre le carbone et l'hydrogène ($\Delta EN = 0.4$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que les molécules **1** et **5** sont apolaires.

L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques, on compte un électron pour chaque atome. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 7 pour Cl).

[Barème : 1 point par structure avec charge partielle correcte, 1 point pour chaque addition de dipôles, 1 point pour les états d'oxydation de chaque structure.]

2) Essayer de rationaliser les points d'ébullition observés en utilisant votre analyse.



Pour rationaliser le point d'ébullition, il ne faut plus considérer les liaisons entre les atomes, mais bien les interactions entre les molécules. Deux interactions sont importantes:

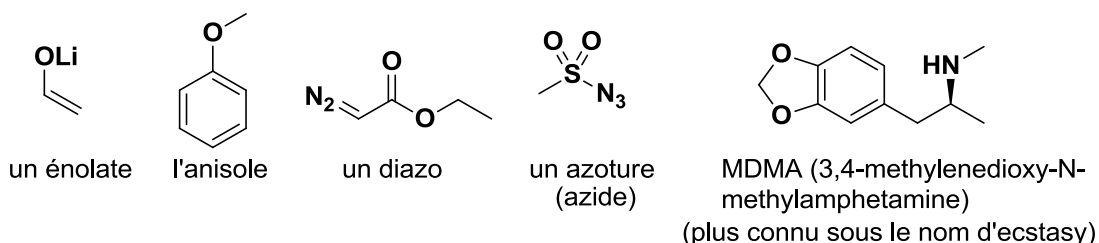
- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmente avec la surface des molécules, donc avec la taille des atomes qui la compose. Ces forces augmentent progressivement avec l'introduction d'atomes de chlore en passant de **1** à **5**.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possible qu'entre molécules polarisées: **2, 3 et 4**.

La somme des deux effets donne le résultat observé: Une augmentation très forte du point d'ébullition en passant de **1** à **2**, puis une augmentation plus faible, puis finalement une augmentation très faible en passant de **4** à **5**, comme nous perdons les interactions dipolaires.

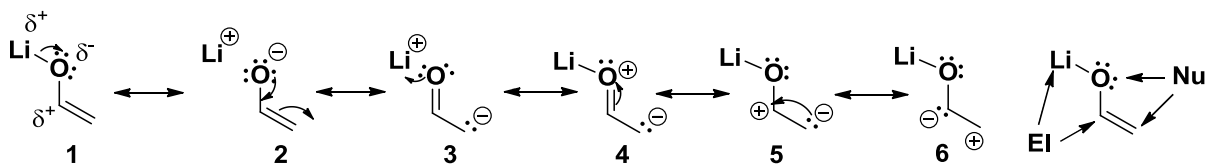
[Barème : 1 point pour l'effet de dispersion, 1 point pour l'effet des dipôles, 1 point pour la discussion finale]

Exercice 2 (25 points)

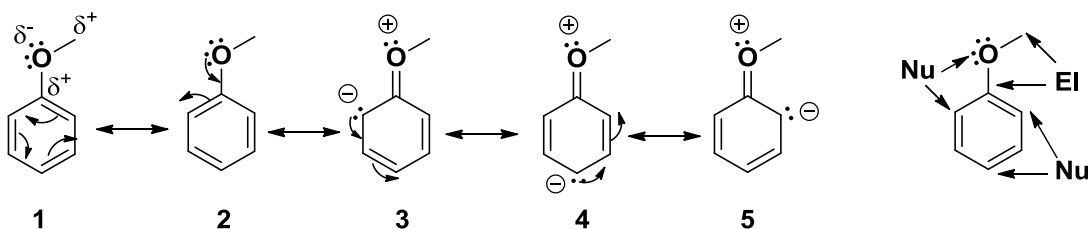
Pour les molécules suivantes, dessiner les structures de résonance les plus importantes. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. Finalement, déterminer les positions électrophiles et nucléophiles des molécules en vous basant sur vos structures de résonance, les charges et l'électronégativité des atomes. Indication: les structures de résonances demandant la rupture d'une liaison sigma peuvent être négligées, sauf si la différence d'électronégativité est très grande (> 1.2).



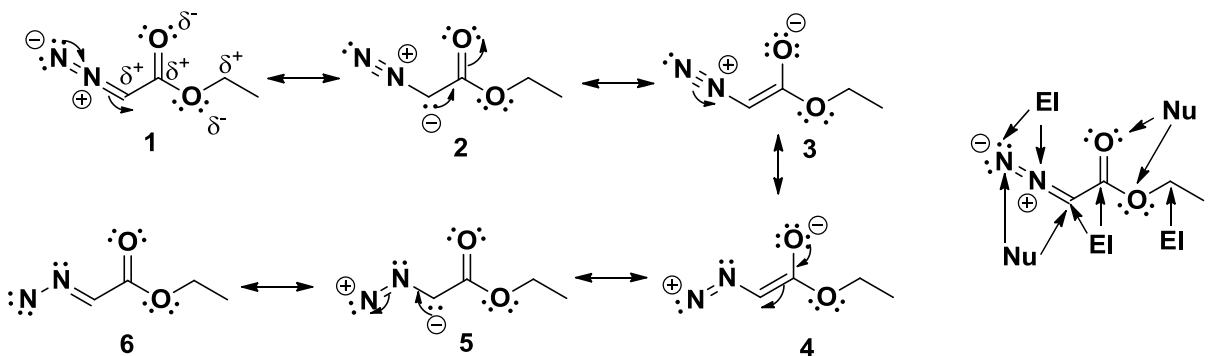
Les positions nucléophiles/électrophiles correspondent aux charges partielles, à l'électronégativité des atomes et aux charges formelles dans les structures de résonances.



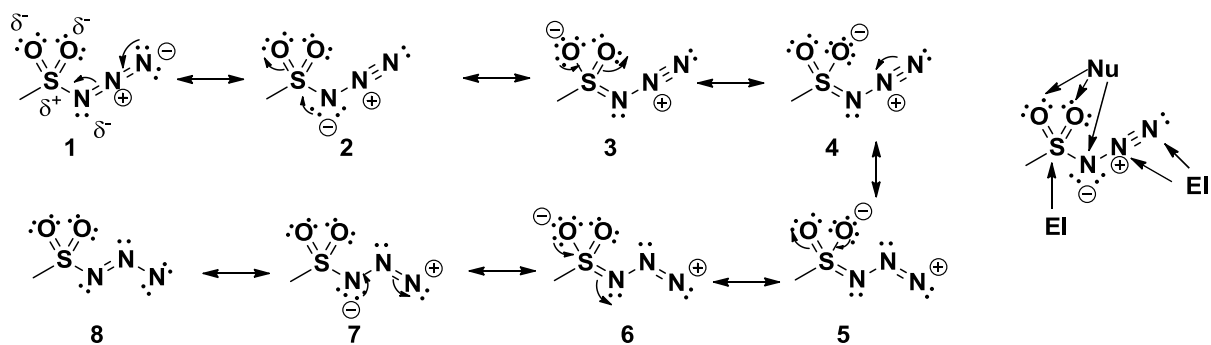
Importance: $1 \approx 2 > 3 \approx 4 > 5 > 6$. En règle générale, **1** est favorisé, car il n'y a pas de charges formelles. Cependant, dans ce cas particulier, la structure **2** est pratiquement aussi importante, car la liaison est très polarisée ($\Delta EN (O/Li) = 2.5!$). Les structures **3** et **4** sont moins importantes, car elles ont une charge formelle négative sur le carbone, qui est moins électronégatif, mais elles nous indiquent une seconde position nucléophile, qui n'aurait pas été évidente avec les charges partielles uniquement. Les structures **5** et **6** sont encore moins importantes, car elles n'ont pas un nombre maximal d'octets. La structure **6** est la moins importante de toute, car elle place la charge formelle négative à côté de la charge partielle négative de l'oxygène (répulsion électrostatique). La question laquelle des positions est la plus nucléophile est difficile: l'oxygène négatif est plus représenté, car la structure de résonance est plus importante, mais la paire d'électrons est plus réactive sur le carbone (moins électronégatif, donc plus haut en énergie). Cette question sera étudiée en détail pour les chimistes en 2^{ème} année.



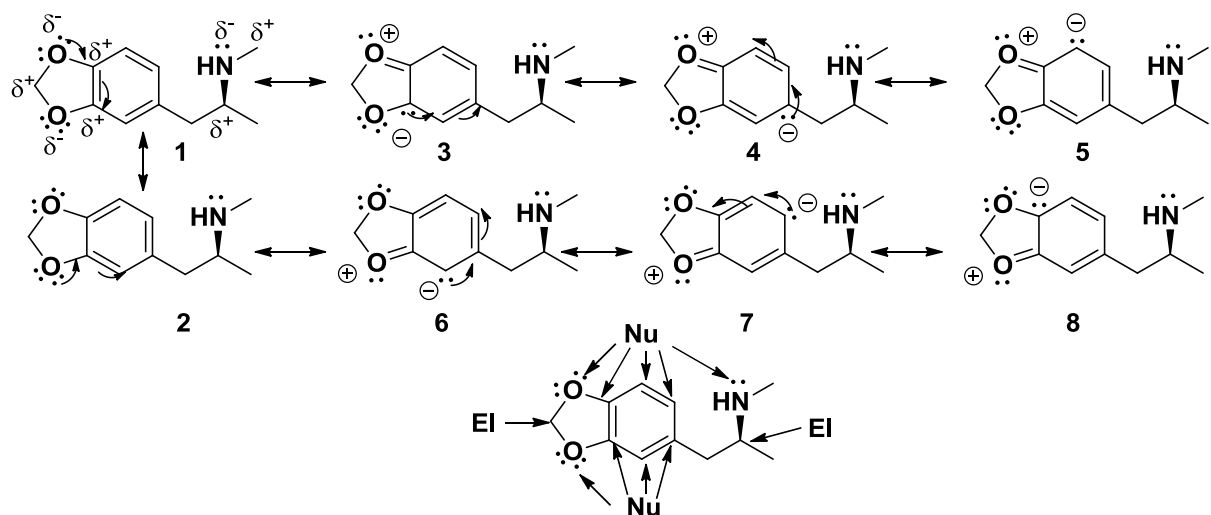
Importance: $1=2 > 3 \approx 4 \approx 5$. **1** et **2** sont favorisés et identiques car ils ne contiennent pas de charges formelles. **3,4,5** nous permettent d'identifier d'autres positions nucléophiles. **3-5** sont très proches en importance, mais pas identiques. Même si l'oxygène a une charge formelle positive sur certaines structures de résonance, l'effet de nucléophilie des paires d'électrons libres domine dans ce cas (et dans tous les cas similaires dans les exemples suivants).



Importance: $3 > 1 > 2 > 6 > 4 > 5$ Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-3** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **4-6**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative ($O > N > C$). **6** est favorisé par rapport à **4-5**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible. Avec cette analyse, nous arrivons au résultat surprenant que certains atomes peuvent être à la fois nucléophile et électrophile, ce qui est en effet le cas!



Importance: $3=4>1\approx 2>8>5=6>7$ Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures 1-4 sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures 5-8, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative (O>N). 8 est favorisé par rapport à 5-7, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible.



Importance: $1=2>3\approx 4\approx 5\approx 6\approx 7\approx 8$. 3-8 sont très proches en importance, mais pas identiques. Un résultat intéressant des 2 atomes d'oxygènes est que tous les carbones du cycle benzène sont nucléophiles. Les atomes adjacents aux atomes d'oxygènes un peu moins, à cause des charges partielles positives.

[Barème : 5 points pour chaque structure : 3 points pour les structures de résonance, 2 points pour les nucléophiles/électrophiles]

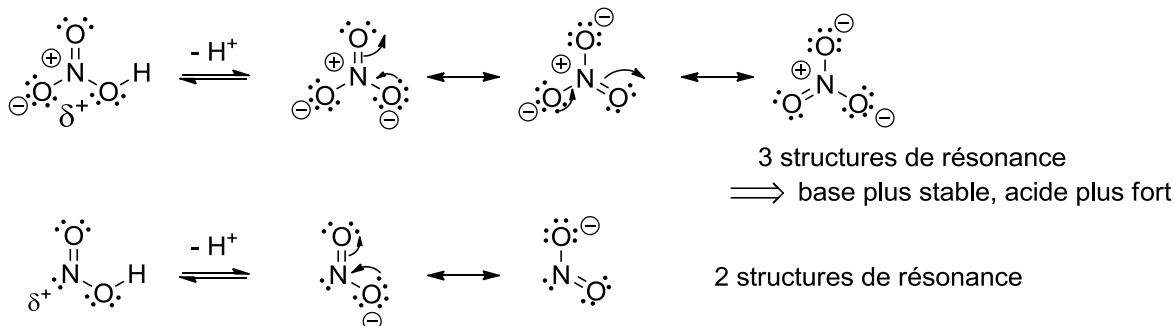
Exercice 3 (20 points)

Remarques : Les solutions indiquées ci-dessous correspondent au minimum nécessaire pour obtenir le maximum de points à l'examen. Il n'est en effet pas du tout nécessaire de justifier avec de longues phrases quand quelques mots clés peuvent suffire !

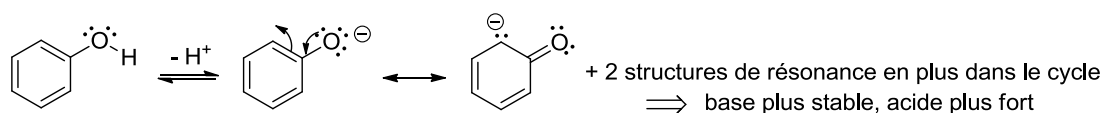
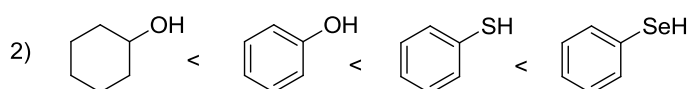
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)

1) $HNO_2 < HNO_3$

Justifications:



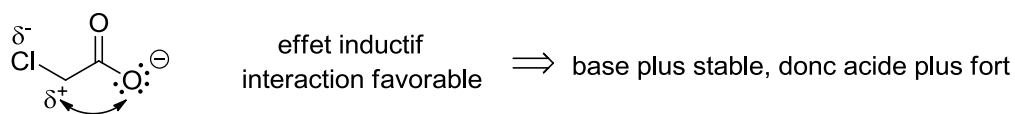
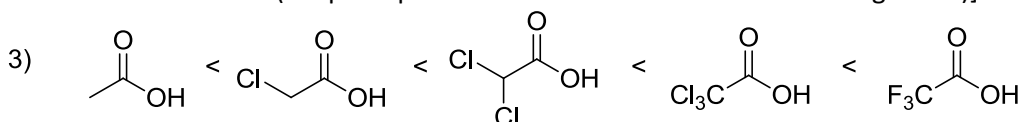
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de résonance (-0.5 point par structure manquante), 1 point pour la conséquence sur l'acidité. (Réponse alternative: un oxygène de plus sur HNO_3 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



même structures de résonance avec S et Se, donc 3 acides avec benzène plus fort

$\text{ROH} < \text{RSH} < \text{RSeH}$, car : taille des atomes: $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$ 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 (il n'est pas nécessaire de dessiner les 3 structures sur le cycle, mais il faut dire qu'elles existent, sinon -0.5 point), 0.5 point pour la conséquence sur l'acidité. 1 point pour la taille des atomes et 0.5 point pour l'influence sur l'acidité (0.5 point pour une réflexion basée sur l'électronégativité)]



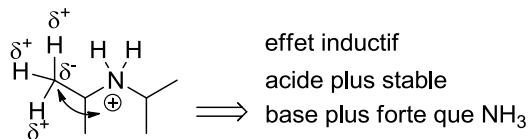
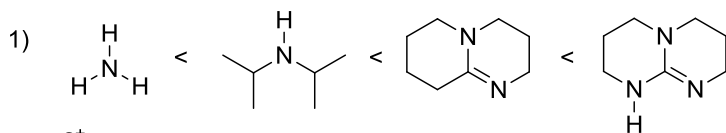
Electronégativité: $\text{C} < \text{Cl} < \text{F}$

Effet additif, donc plus acide avec plus de Cl

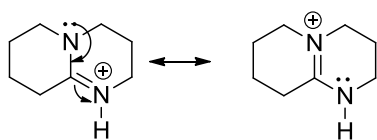
F est plus électronégatif, donc effet plus fort

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour l'influence sur l'acidité et l'effet additif (0.5 chaque), 1 point pour la différence Cl/F basée sur l'électronégativité]

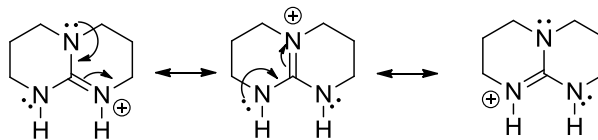
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)



interaction favorable (6x)



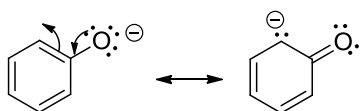
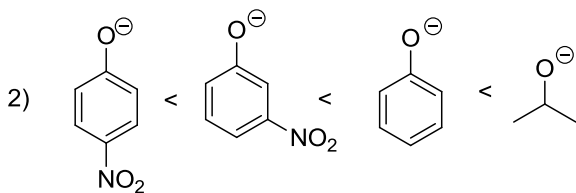
très importante
(presque identique)



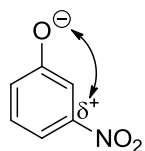
très importantes
(presque identique)

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

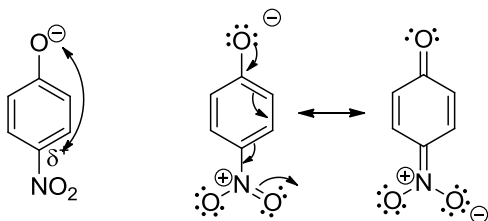
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 0.5 point pour le dessin de l'effet inductif, 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 1.5 points pour les structures de résonance (-0.5 point par structure manquante), 0.5 point pour l'effet sur l'acidité]



+ 2 structures de résonance en plus dans le cycle
 \Rightarrow base plus stable, base plus faible avec le cycle benzène



effet inductif
interaction favorable \Rightarrow base plus stable, donc moins forte



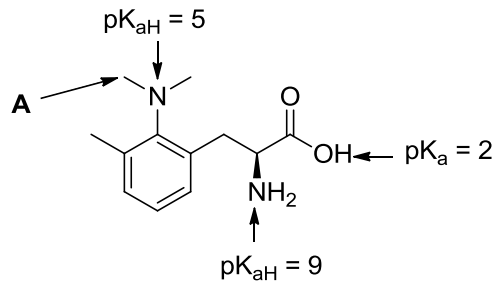
effet inductif plus faible
mais: très bonne structure de résonance supplémentaire
 \Rightarrow base plus stable, donc moins forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 0.5 point pour le dessin la résonance du phénolate, 0.5 point pour l'influence sur la basicité, 0.5 point pour le dessin de l'effet inductif, 0.5 point pour l'effet sur la basicité, 0.5 point pour la structure de résonance du nitrophenol, 0.5 point pour l'effet sur la basicité]

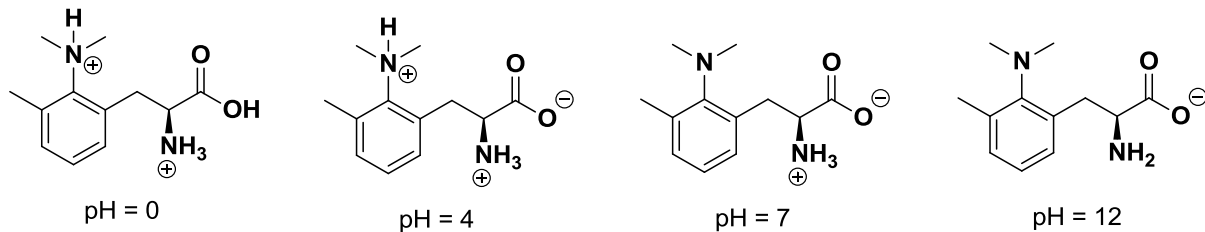
Exercice 4 (8 points)

A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Dessiner la structure de la molécule au pH suivants: 1, 4, 7 et 12. (4 points)
- 2) Rationalisez la grande différence de basicité entre les 2 atomes d'azote. (2 points)
- 3) Le pK_a de l'acide est 2.0, alors que pour l'acide acétique (CH_3CO_2H) le pK_a est 4.7. Expliquez cette différence. (2 points)



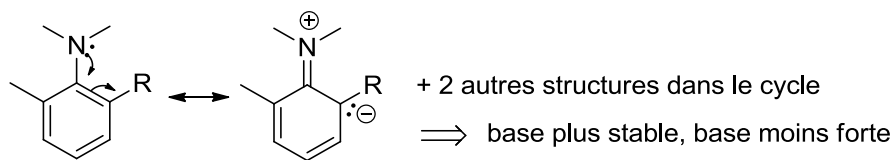
1)



Les structures se déduisent des définitions de pK_a et pK_{aH} pour chaque group fonctionnel.

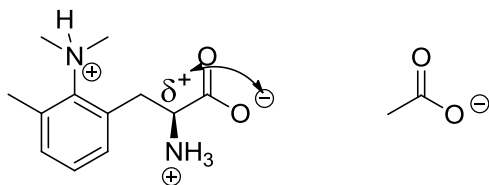
[Barème : 1 point par structure correcte]

2)



[Barème: 1 pour les structures de résonance (il n'est pas nécessaire de dessiner les 3 structures sur le cycle, mais il faut dire qu'elles existent, sinon -0.5 point). 1 point pour la justification].]

3)



interaction inductive favorable

\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

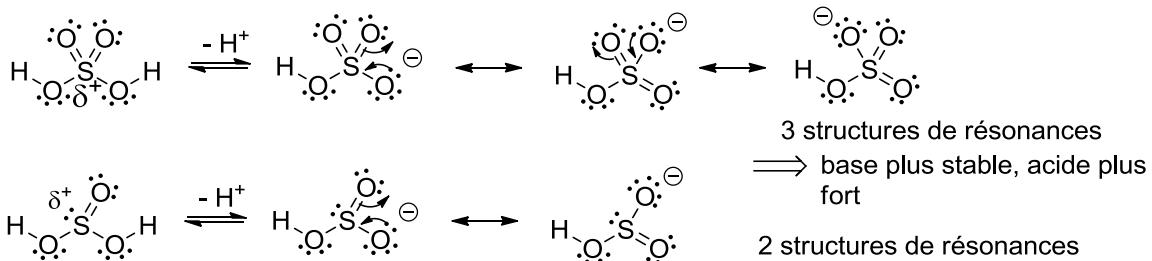
[Barème: 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour la justification (0.5 pour l'effet, 0.5 point pour l'influence sur l'acidité. 1 point si l'effet inductif est décrit correctement, mais sans protonation)]

Exercice 5 (20 points)

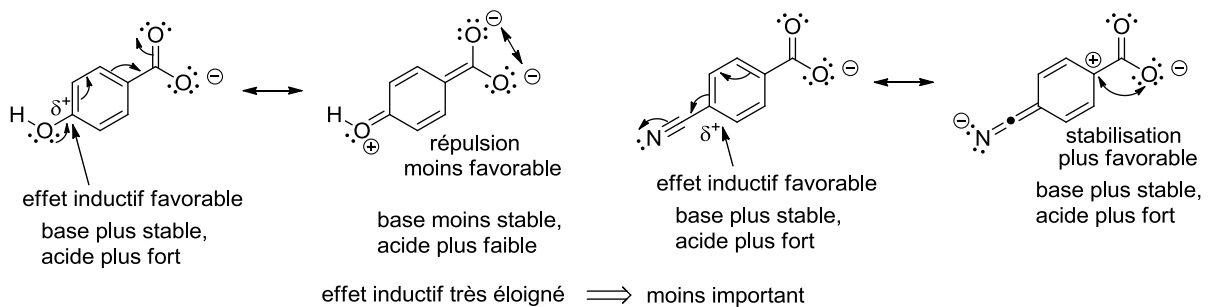
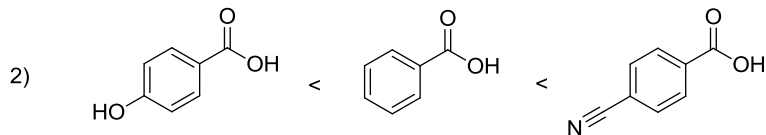
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante. Justifiez vos réponses.

1) H_2SO_4 , H_2SO_3

$\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$



[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.)]

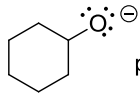
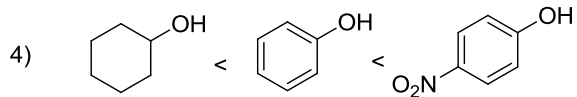


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 points pour le dessin des structures de résonance, 1.5 points pour la conséquence sur l'acidité. (1 point accordé si seulement l'effet inductif est considéré.)]

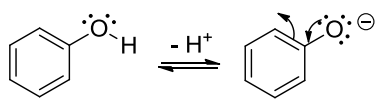
3) HCl , HI , HBr , HF

$\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, car : taille des atomes: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atomes, donc acides plus forts

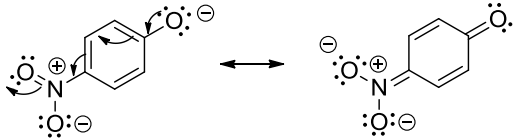
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour la taille des atomes et 1 point pour la conséquence sur l'acidité]



pas de résonance pour la base \Rightarrow moins stable, acide plus faible



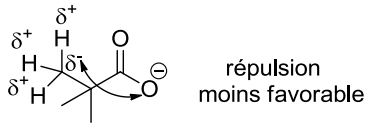
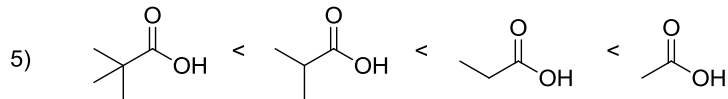
+ 2 structures de résonance en plus dans le cycle
 \Rightarrow plus stable, acide plus fort



structure de résonance supplémentaire très favorable
(- sur O, électro-négatif) \Rightarrow plus stable, acide plus fort

[Ba]

Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 points pour le dessin des structures de résonance, 1.5 points pour la conséquence sur l'acidité.]



\Rightarrow Chaque CH_3 rend la base moins stable, donc l'acide plus faible

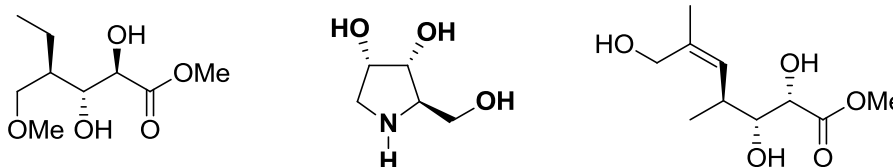
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 points pour le dessin, 1.5 points pour la conséquence sur l'acidité.]

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°4_13 décembre 2013

Exercice 1 (15 points)

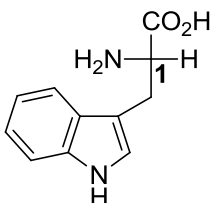
Dans les molécules suivantes, indiquez les stéréocentres et les oléfines de géométrie définie par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces stéréocentres en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z en indiquant chaque fois la priorité des substituants. (15 points)



Exercice 2 (21 points)

Pour le L-tryptophane dessiné ci-dessous:

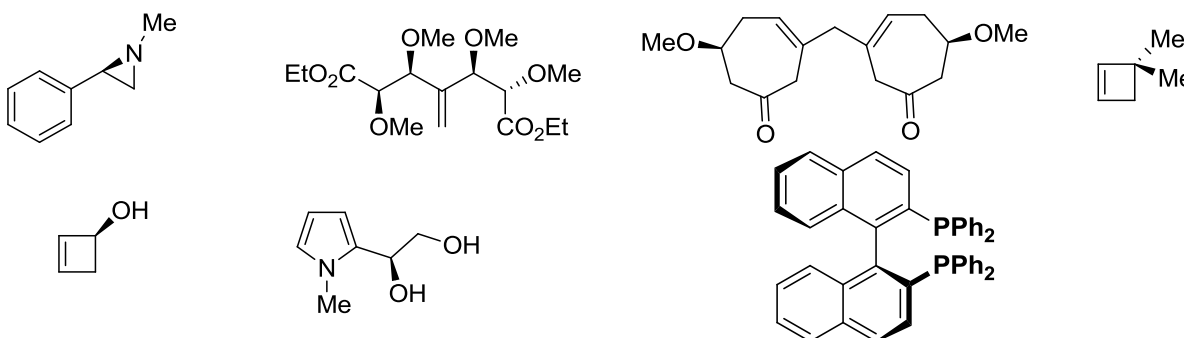
- Déterminer l'hybridation de tous les atomes et dessiner les interactions liantes des orbitales (sans diagrammes d'énergie). Justifier votre réponse. (9 points)
- Dessiner les diagrammes d'énergie des orbitales pour les liaisons partant du centre 1 et comparer les énergies entre les orbitales dessinées. (12 points)



L-Tryptophane

Exercice 3

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue. (20 points)

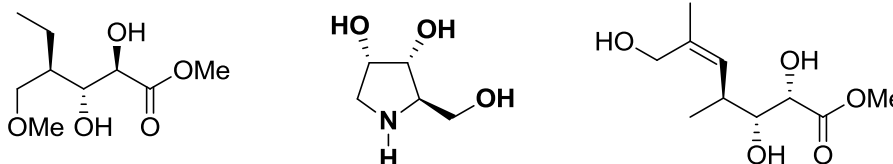


Cours Atomes, ions, molécules et fonctions

Exercices_Séance n°4_13 décembre 2013-solutions

Exercice 1 (15 points)

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 en indiquant chaque fois la priorité des substituants. (15 points)



Rappelle des règles CIP:

1. On classe les groupes par « priorité » décroissante ($a > b > c > d$)
2. On place le substituant de plus faible priorité (d) le plus loin possible de l'œil de l'observateur
3. On observe la séquence a puis b puis c. Si le défilé est dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus). Dans le sens contraire, la configuration est S (sinister).

Règles de classements:

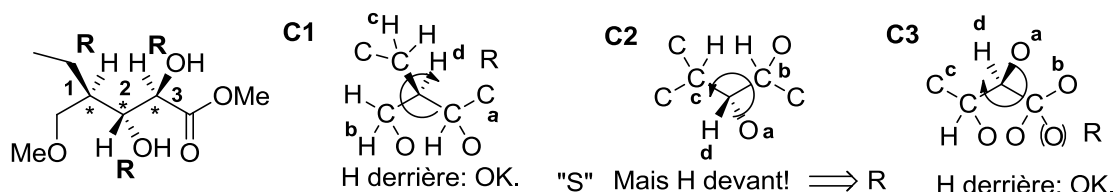
Règle 1: on examine la nature des atomes directement liés au stéréocentre. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible. Le poids moléculaire décide ensuite de la priorité des isotopes. Une paire d'électrons reçoit la plus basse priorité.

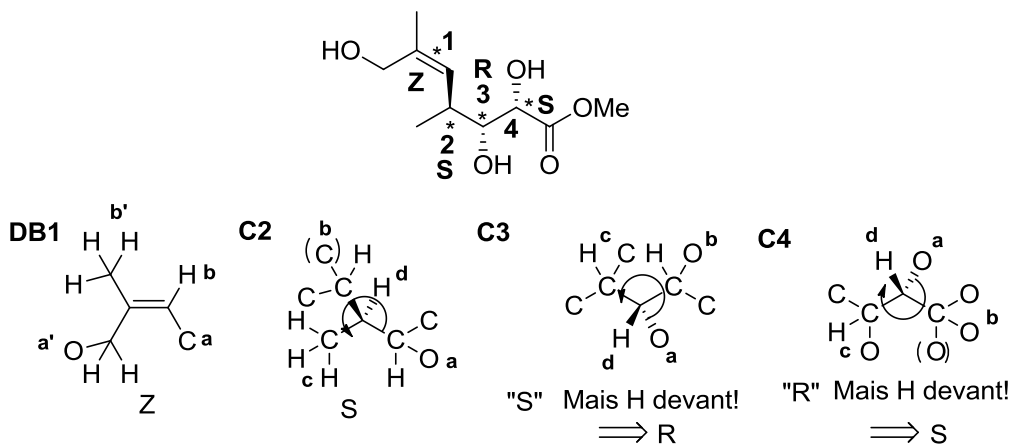
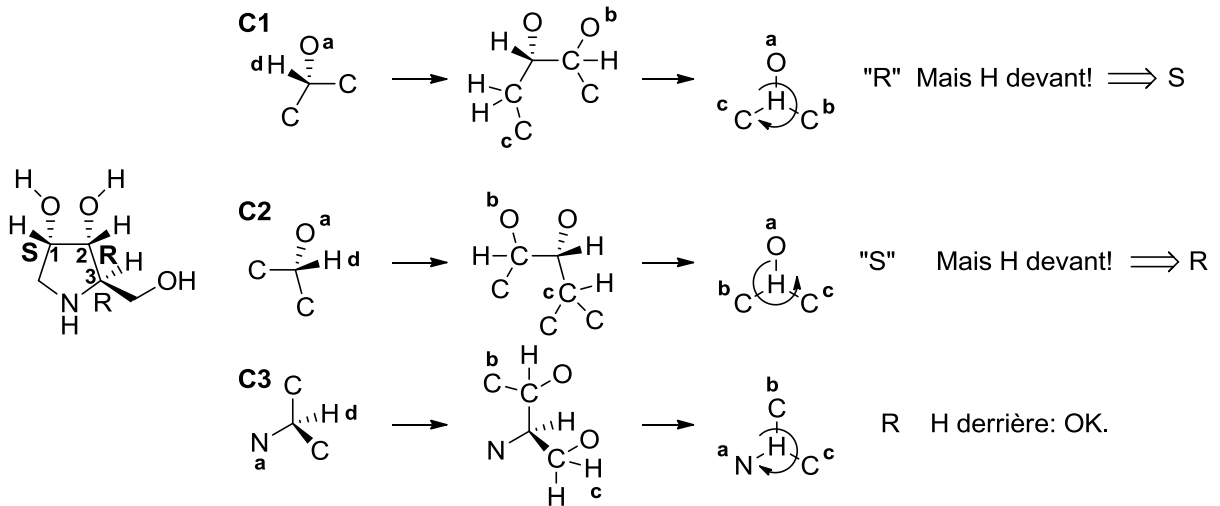
Règle 2: Lorsque 2 atomes substituants sont identiques, on compare les atomes voisins, et ainsi de suite pour déterminer la priorité de tous les substituants. La première différence décide.

Règle 3: Les liaisons doubles ou triples sont traitées comme des liaisons simples, mais on duplique ou triplique les atomes aux extrémités.

Règle 4 : R a la priorité sur S. Z à la priorité sur E.

L'application de ces règles donne les solutions ci-dessous:

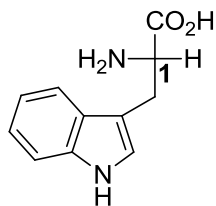




[Barème: 0.5 point pour l'identification du centre, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

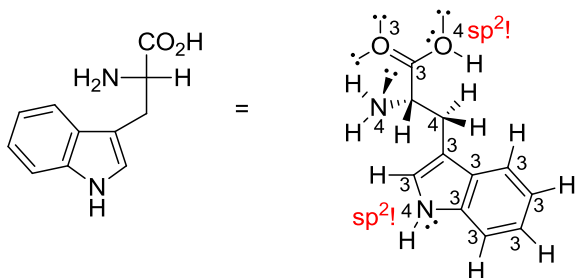
Exercice 2 (21 points)

Pour le L-tryptophane dessiné ci-dessous:



L-Tryptophane

1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et dessiner les interactions liantes des orbitales (sans diagrammes d'énergie). (9 points)

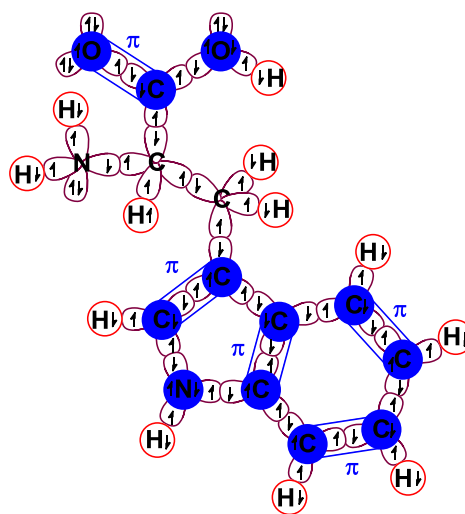
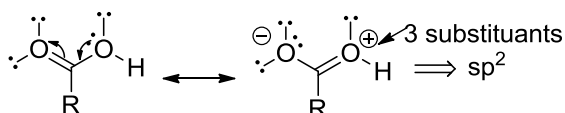
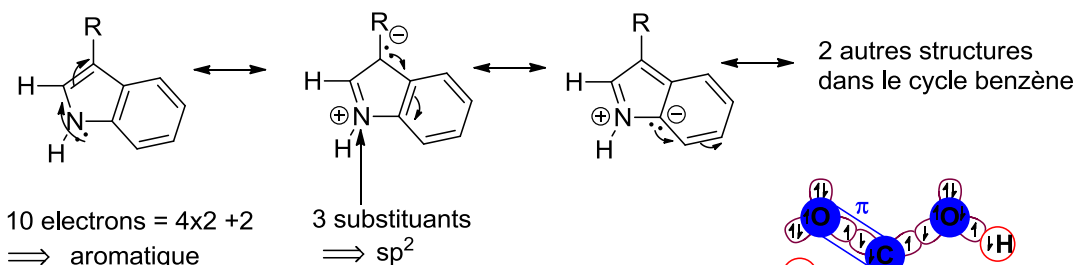


H = s

4 substituents = sp^3

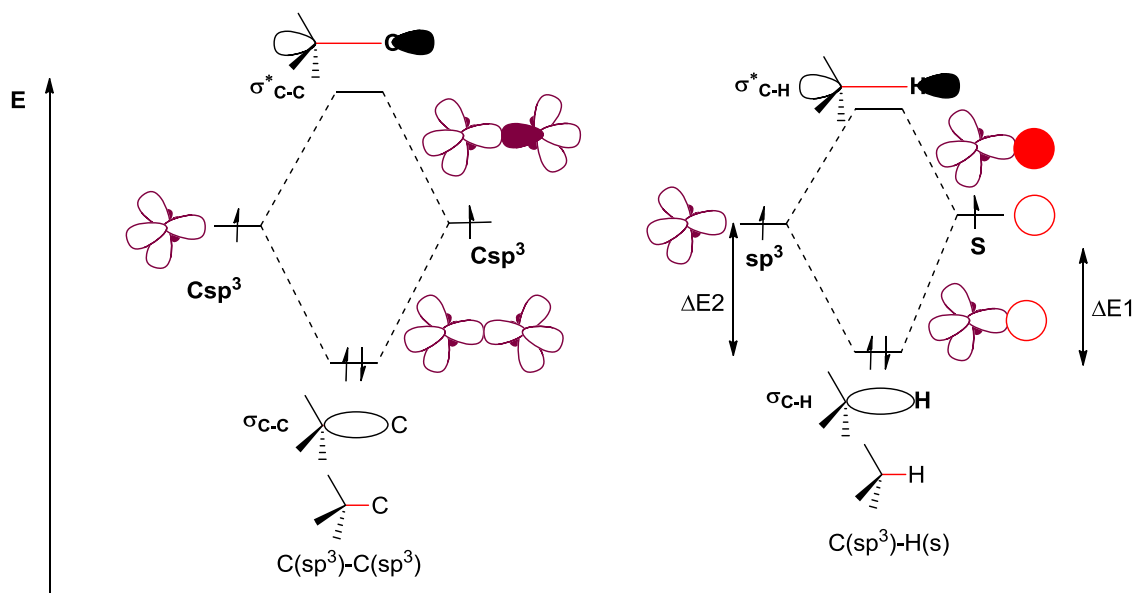
3 substituents = sp^2

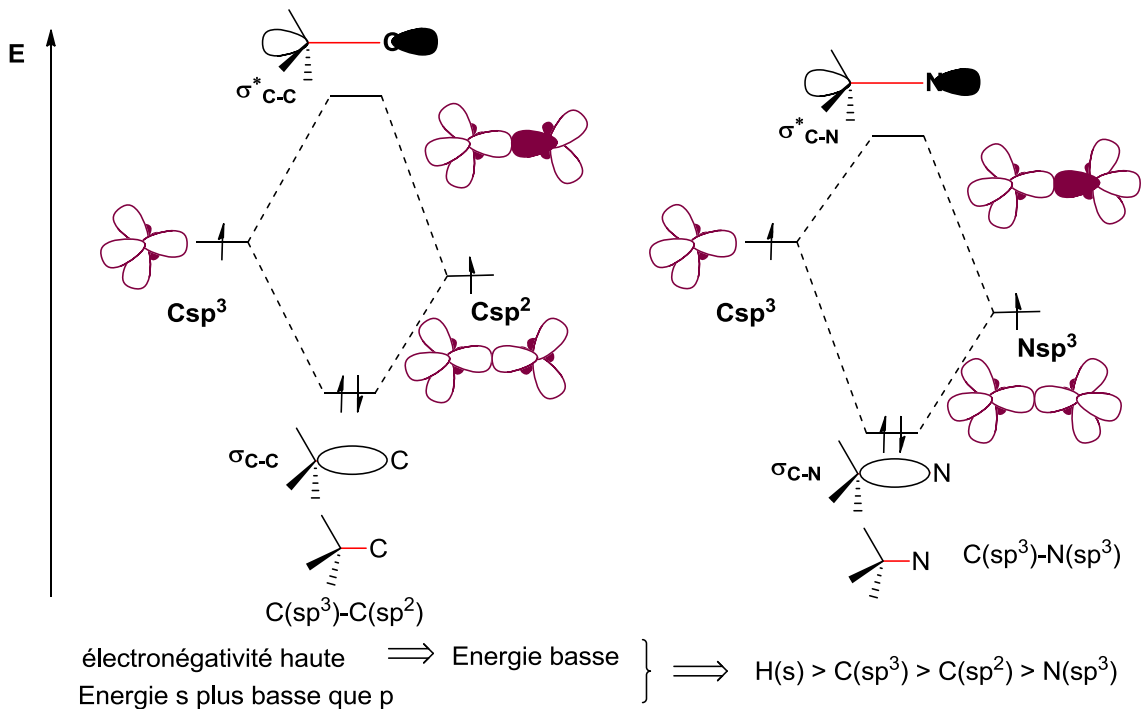
exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonances



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

2) Dessiner les diagrammes d'énergie des orbitales pour les liaisons partant du centre 1 et comparer les énergies entre les orbitales dessinées. (12 points)

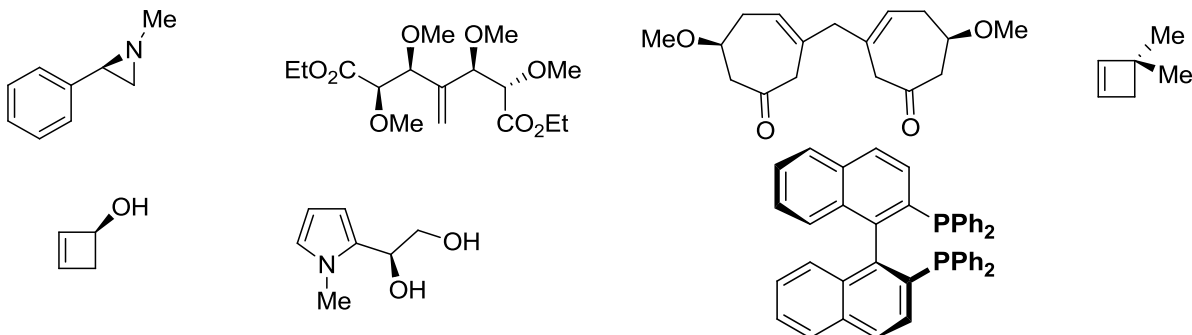




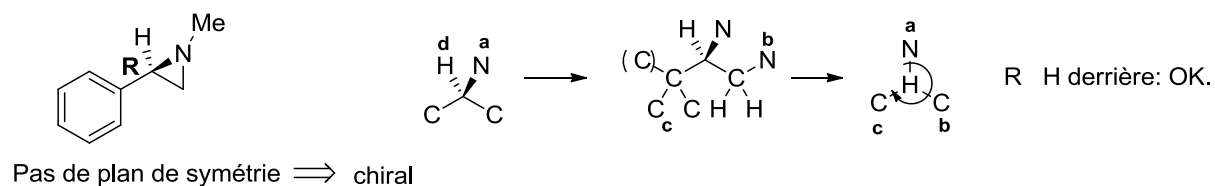
[barème: Pour chaque diagramme 3 points : 2 points pour la forme et l'interaction des orbitales, 1 point pour les niveaux d'énergie]

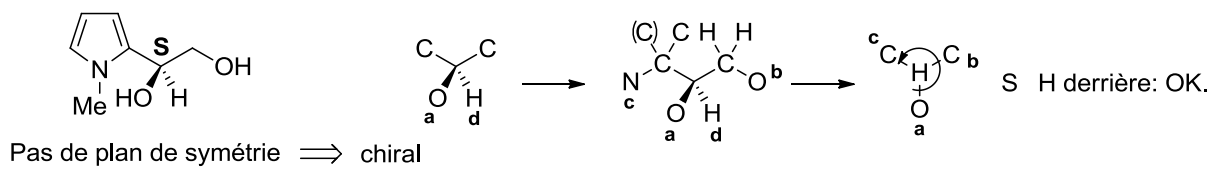
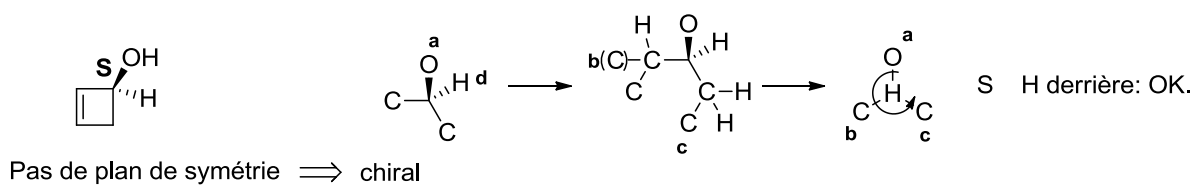
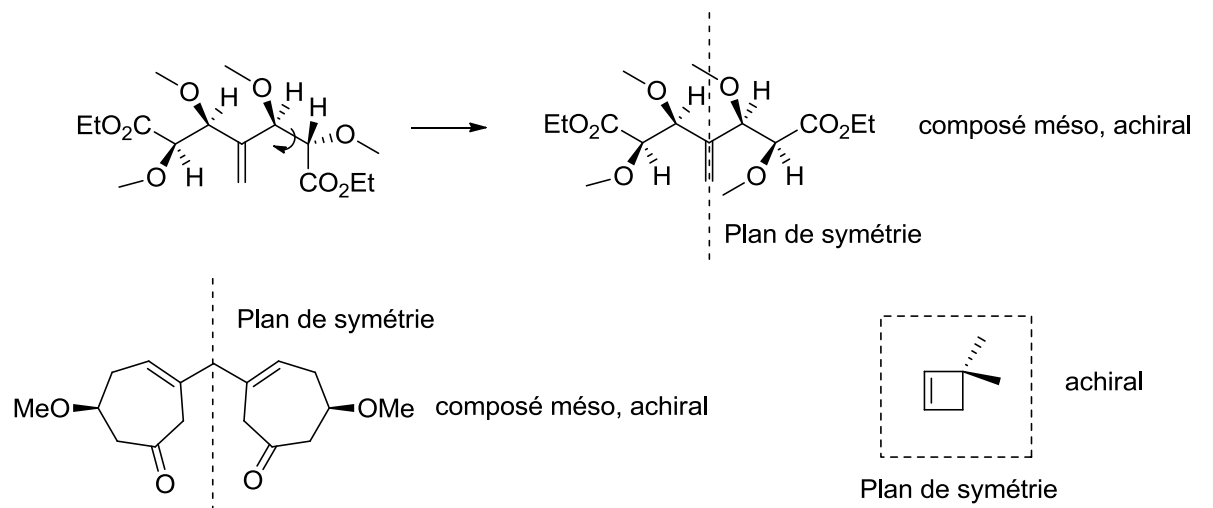
Exercice 3

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue. (20 points)

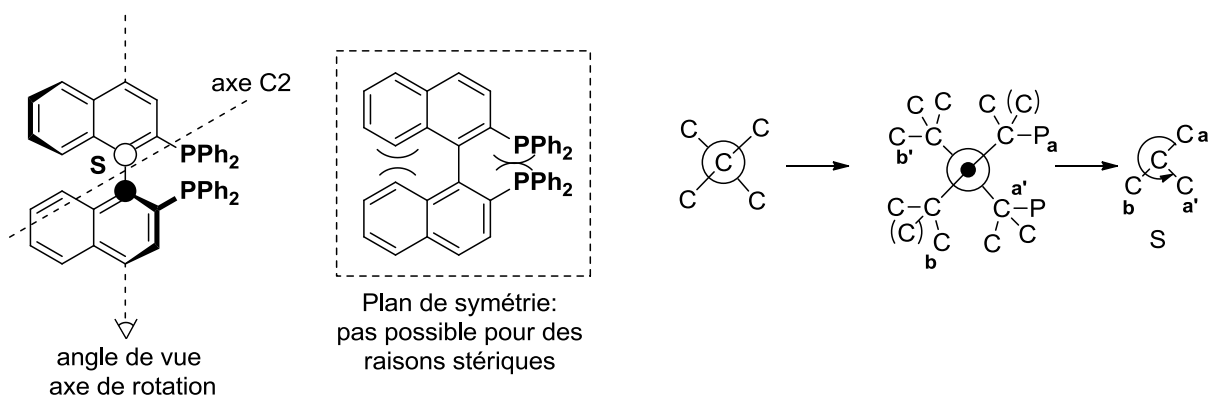


Pour être chirale, une molécule ne doit pas être identique à son image miroir. Un critère de symétrie est que si la molécule contient un plan de symétrie qui la transforme en elle-même, elle n'est pas chirale. Ce critère est souvent utilisé pour déterminer si une molécule est chirale ou non. La configuration absolue est ensuite déterminée comme pour l'exercice 1.





La dernière molécule (Le BINAP, un ligand souvent utilisé en catalyse) est un cas particulier: la structure planaire contenant un plan de symétrie n'est pas possible pour des raisons de stériques (les groupes adjacents se repoussent), du moins à température ambiante. Nous avons donc un axe de symétrie. Pour des raisons de définitions, il faut prendre l'axe de rotation de la liaison simple et considérer les premiers atomes différents le long de cet axe (Cet axe n'est pas l'axe de symétrie C₂ contenu dans la molécule!). On utilise alors les règles CIP pour classer les substituants, en commençant du côté du plus gros substituants qui est placé devant (ici, le plus gros substituants est identique devant ou derrière, donc les deux sont corrects). On classe ensuite les groupes devant selon CIP en a et b et les groupes derrières en a' et b'. On met b' derrière et le sens de rotation a-b-a' donne la configuration absolue R ou S.



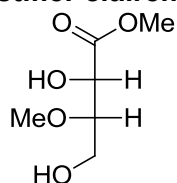
[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification, 1.5 points par configuration absolue comme pour exercice 1]

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I Exercices_Séance n°5-6_20 décembre 2013

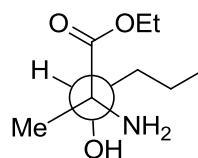
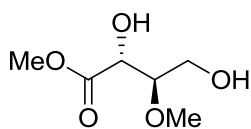
Le premier exercice de cette séance vient de l'examen principal 2012-2013. Les exercices 2-4 sont l'examen complet de rattrapage 2012-2013. L'exercice 4b était un exercice bonus. L'examen 2013-2014 sera plus court de 8 points.

Exercice 1 (5 points)

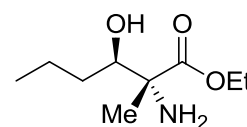
Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



paire 1



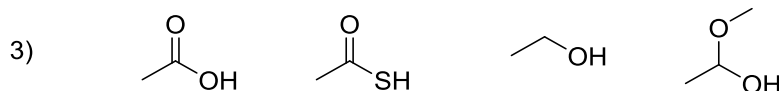
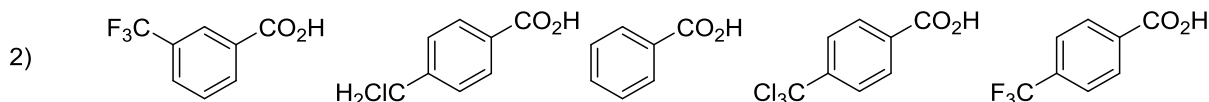
paire 2



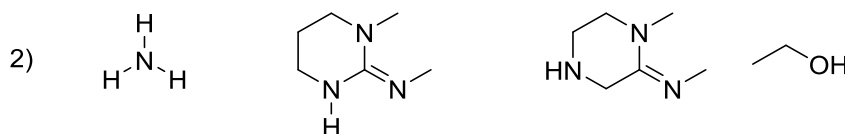
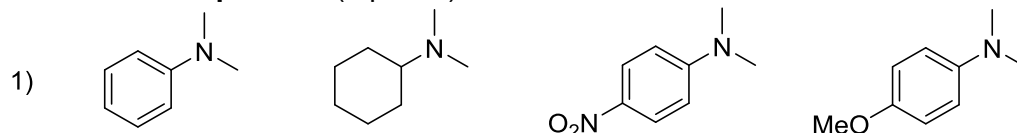
Exercice 2 (20 points)

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_3



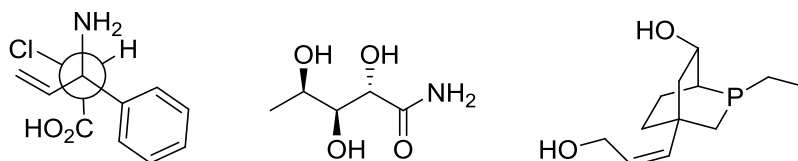
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)



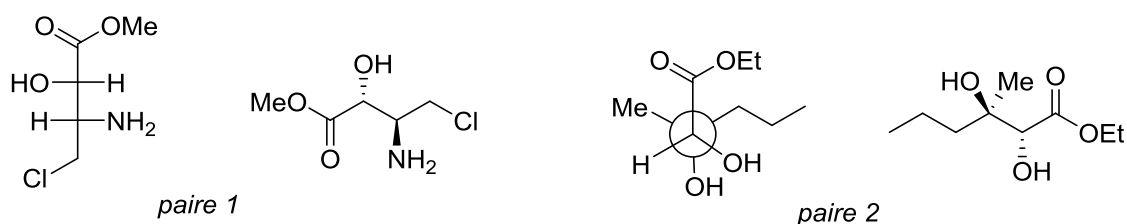
Exercice 3 (20 points)

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)



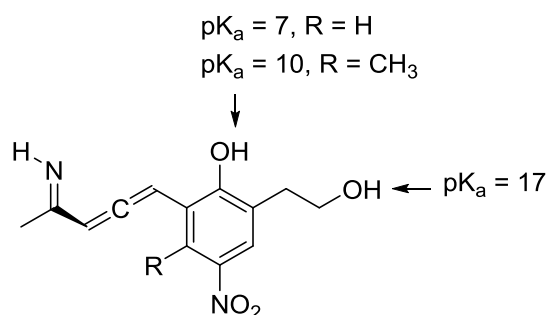
B/ Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



Exercice 4 (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)
- 2) Rationalisez la grande différence d'acidité entre les 2 fonctions hydroxy. (2 points)
- 3) Rationalisez la différence d'acidité observée pour la position indiquée en dépendance du groupe R (2 points)



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

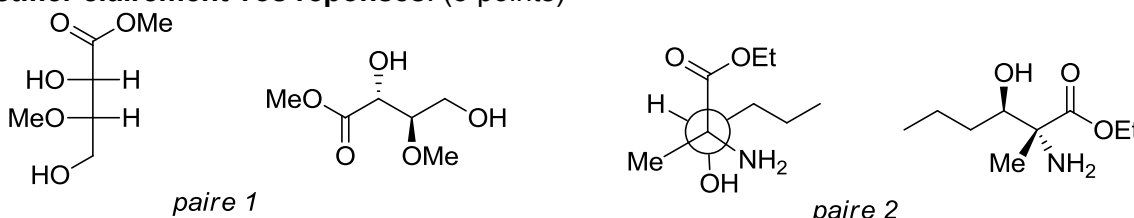
- 1) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques sur la molécule, sans diagramme d'énergie pour R = H (3 points).
- 2) Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales pour la double liaison C=N de l'imine (3 points).
- 3) La molécule contient un élément de chiralité. Quel est cet élément de chiralité? Déterminez la configuration absolue (R ou S) de l'élément de chiralité. (2 points)

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I Exercices_Séance n°5-6_20 décembre 2013

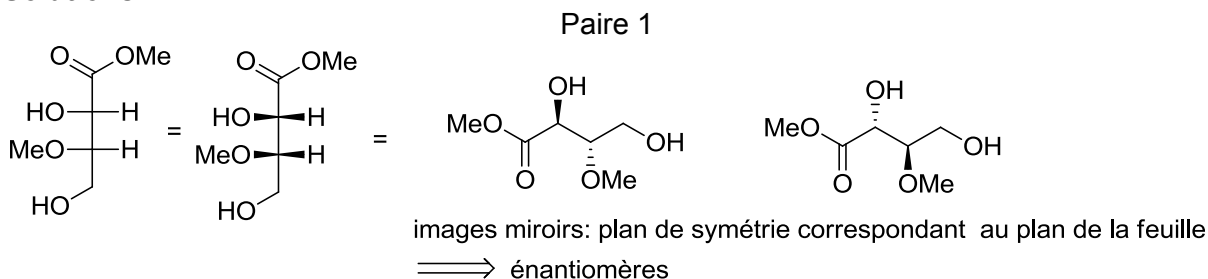
Le premier exercice de cette séance vient de l'examen principal 2012-2013. Les exercices 2-4 sont l'examen complet de rattrapage 2012-2013. L'exercice 4b était un exercice bonus. L'examen 2013-2014 sera plus court de 8 points.

Exercice 1 (5 points)

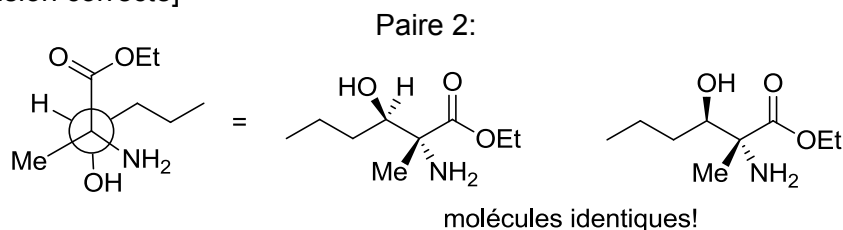
Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



Solutions :



[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]

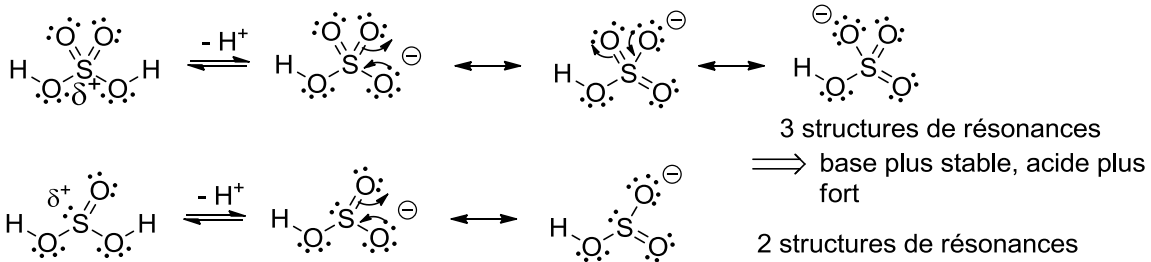
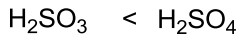


[Barème: 1 point pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou 1 point pour la détermination de sa configuration absolue), 0.5 point pour la conclusion correcte]

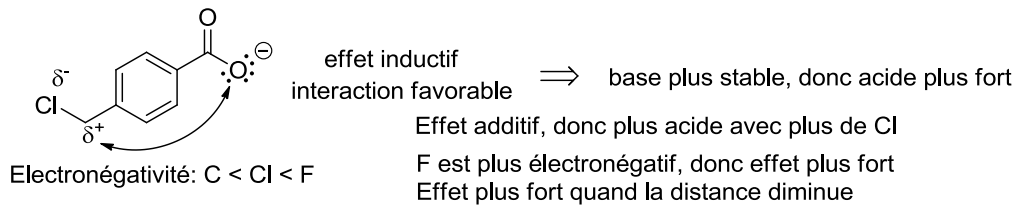
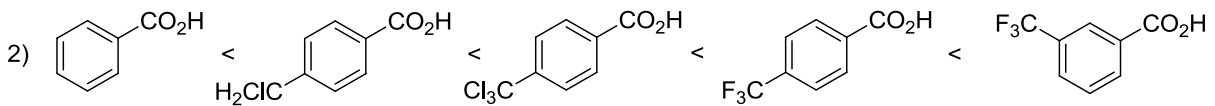
Exercice 2 (20 points)

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

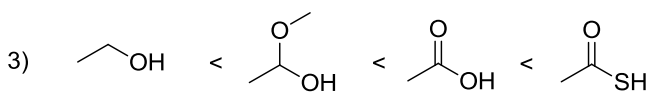
1)



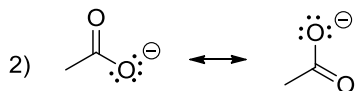
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour le dessin des structures de résonance, 1 point pour la conséquence sur l'acidité. (Réponse alternative: un oxygène de plus sur H_2SO_4 , donc charge partielle positive plus forte et acide plus fort: 1 point accordé, correct mais effet faible.)]



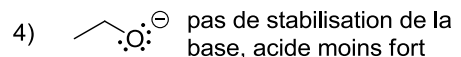
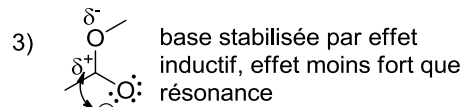
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour le nombre et la distance]



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

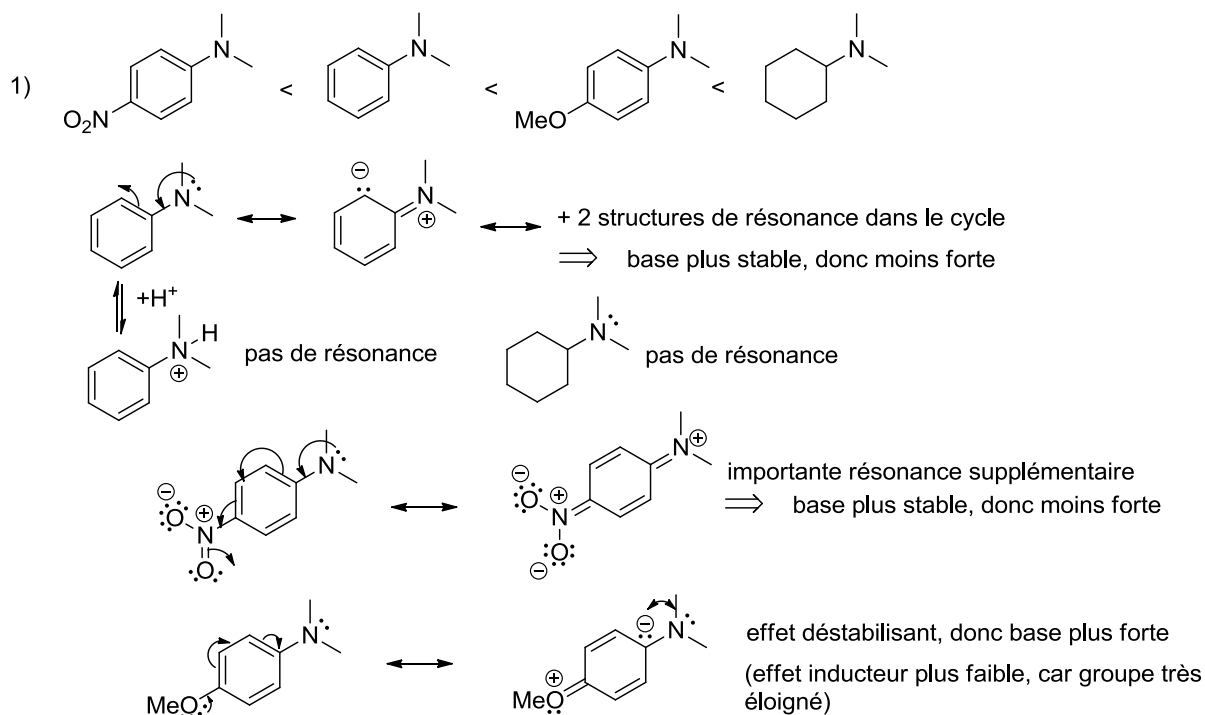


Base stabilisée par résonance, acide plus fort

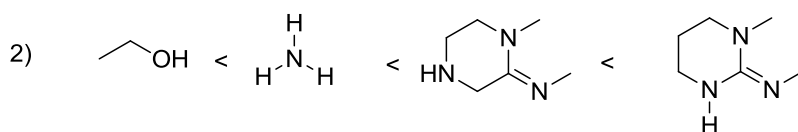


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet de la taille des atomes, 1 point pour la résonance, 1 point pour l'effet inductif]

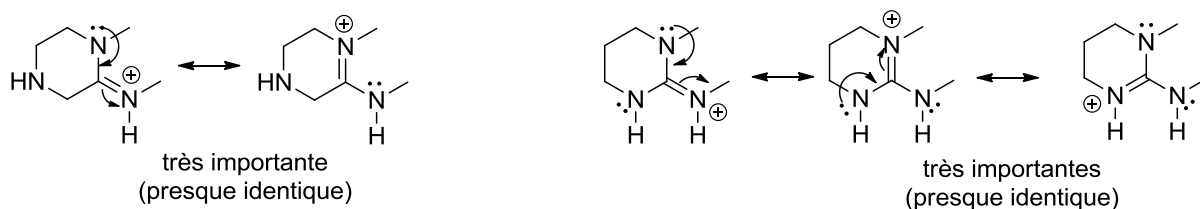
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). Justifiez vos réponses. (8 points)



[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 plus électronégatif que N: N plus basique

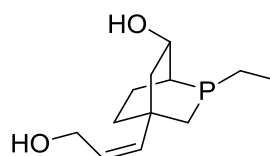
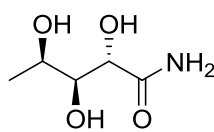
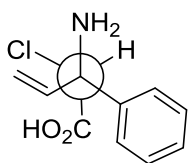


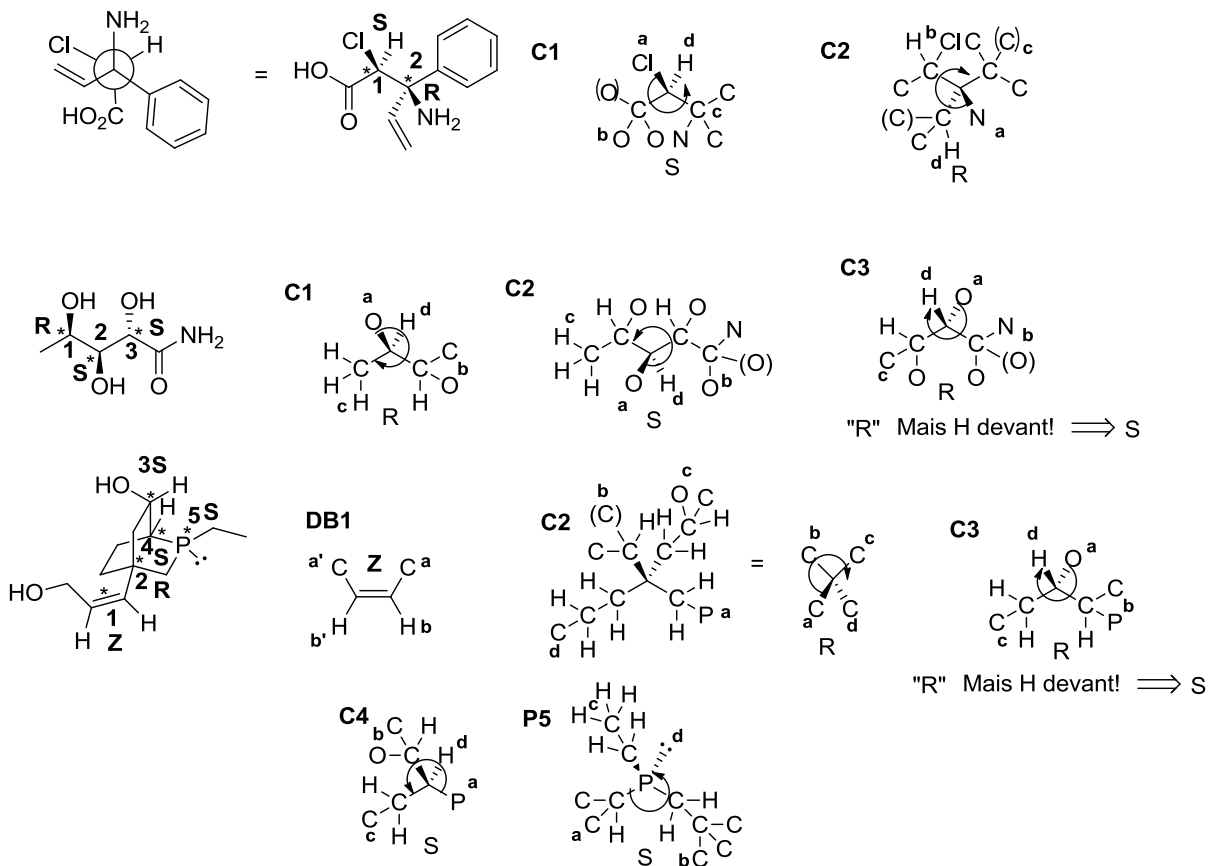
stabilisation par résonance de l'acide ($3x > 2x$) ⇒ acide plus stable ⇒ base plus forte

[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]

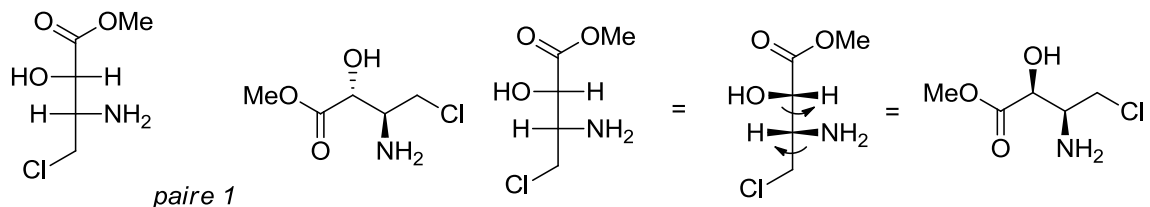
Exercice 3 (20 points)

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)

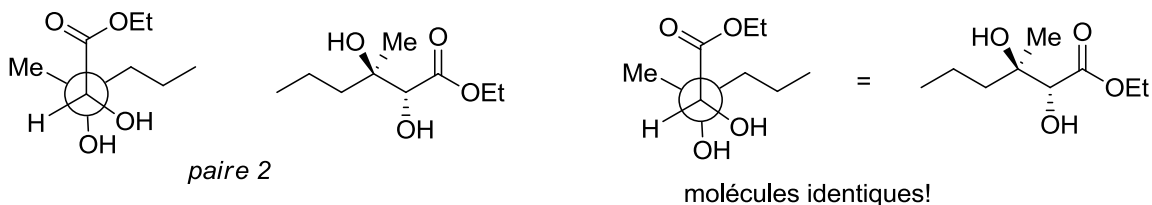




B/ Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)

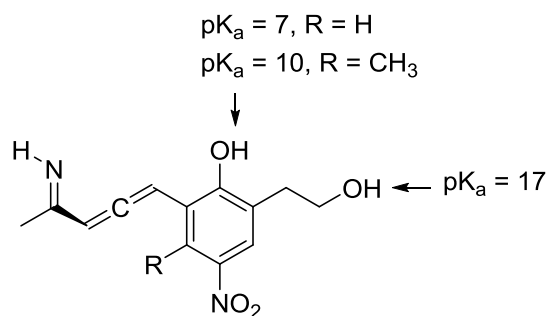


Différente configuration mais pas image miroir: diastéréoisomères

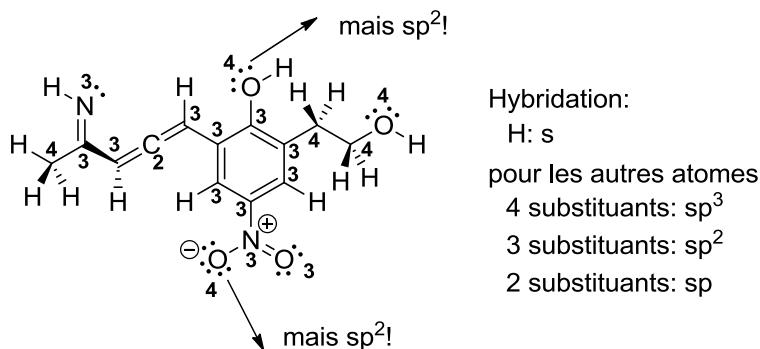


Exercice 4 (10 points + 8 points bonus)

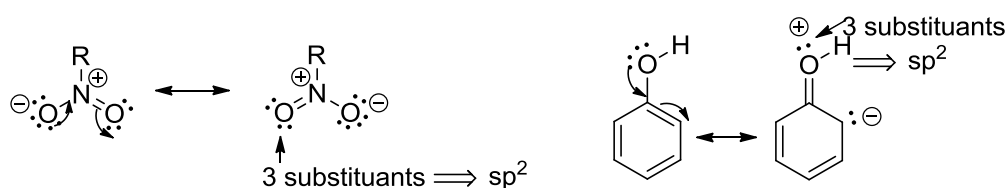
A/ Pour la molécule dessinée ci-dessous:



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

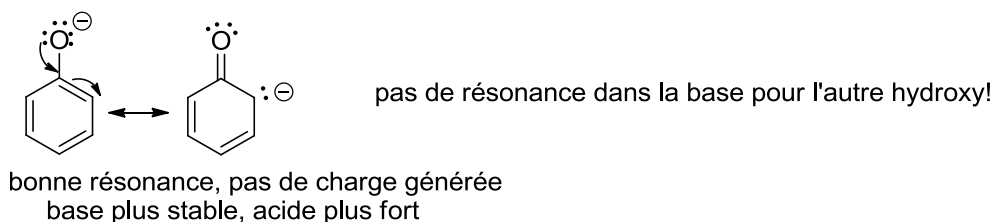


2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



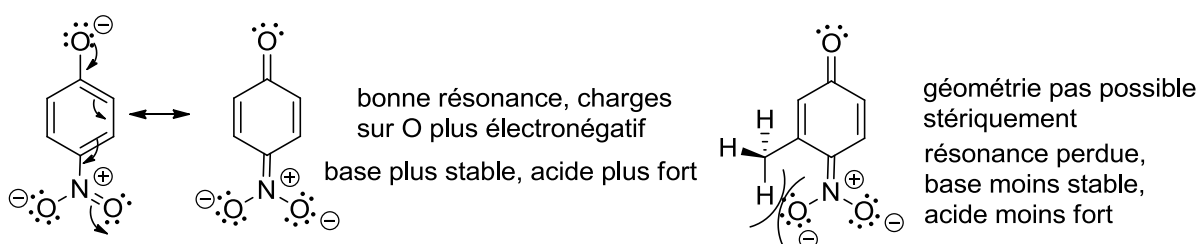
[Barème: 2 points pour la structure avec hybridation (correspondant au % de centres corrects, exceptions non incluses). 1 point pour la justification VSEPR. 3 points pour les exceptions et le dessin des structures de résonance. (2 points dessin, 1 point justification).]

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



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

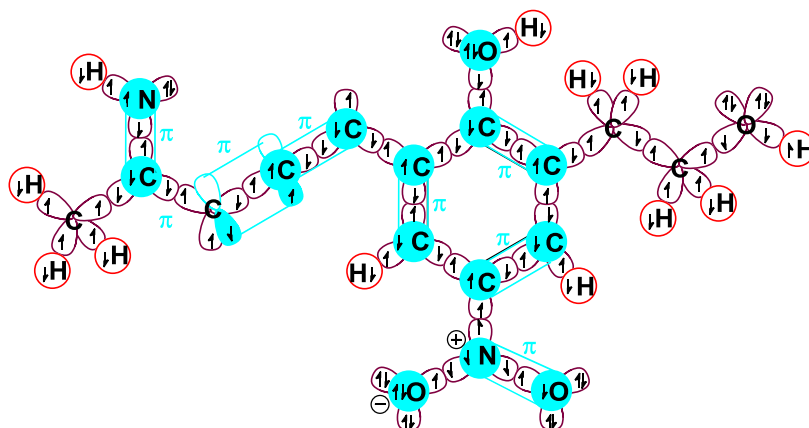
3) Rationalisez la différence d'acidité observée pour la position indiquée en dépendance du groupe R (2 points)



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

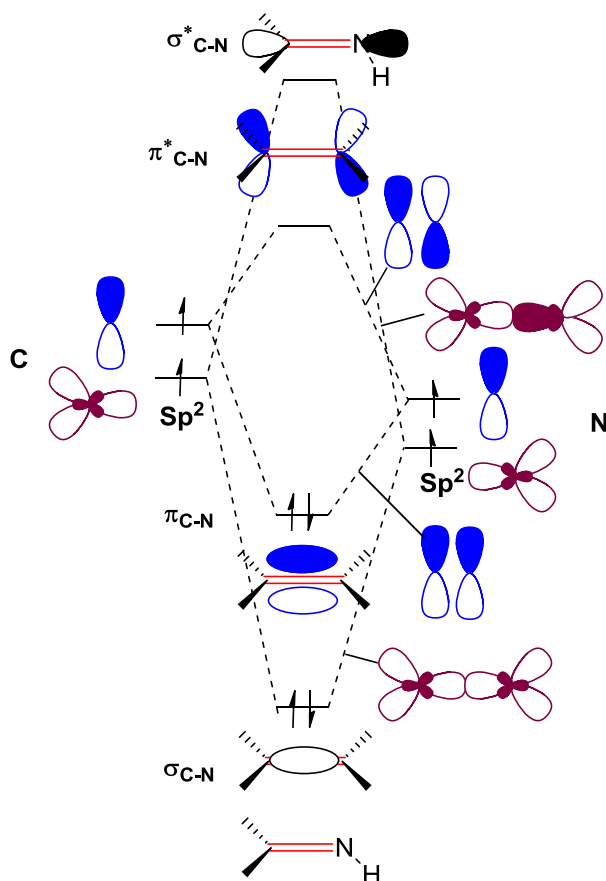
B/ Exercice bonus (8 points, la même molécule que pour la partie A/ est considérée):

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



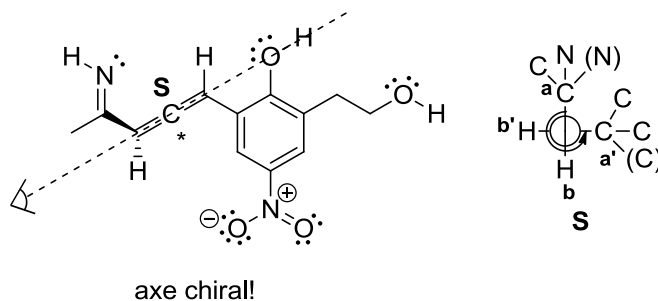
[Barème: 2 points pour les orbitales (selon % correct). 1 point pour les électrons. Points non accordés si illisible.]

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)]