

**PARTIE A : BASES DE LA CHIMIE ORGANIQUE**

<i>H</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>I</i>
Z = 1	Z = 6	Z = 7	Z = 8	Z = 9	Z = 53

**Question 1 :** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte pour le classement des pKa ?

**Proposition A :**  $pK_a(A) < pK_a(B) < pK_a(C) < pK_a(D)$

**Proposition B :**  $pK_a(B) < pK_a(A) < pK_a(D) < pK_a(C)$

**Proposition C :**  $pK_a(A) < pK_a(C) < pK_a(B) < pK_a(D)$

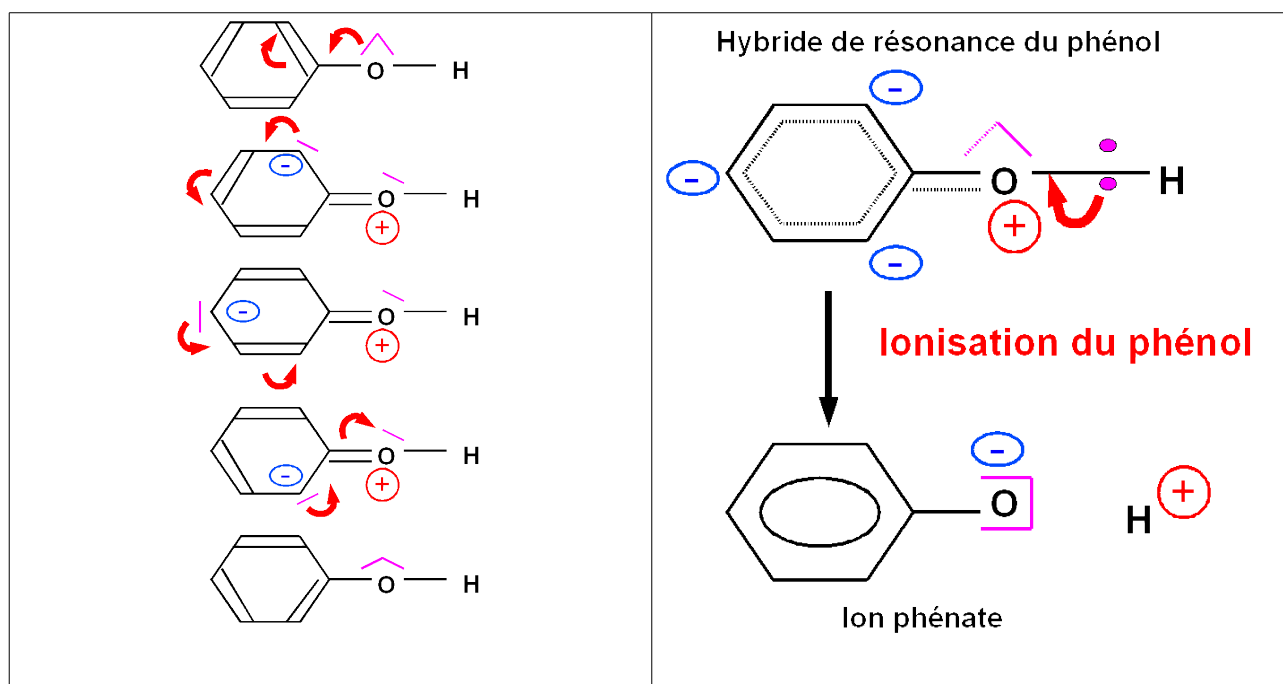
**Proposition D :**  $pK_a(B) < pK_a(D) < pK_a(C) < pK_a(A)$

**\*\*\*\*\*Proposition E :**  $pK_a(B) < pK_a(C) < pK_a(A) < pK_a(D)$

Les 4 composés A, B, C et D comportent une liaison O – H polarisée qui peut se couper pour libérer  $H^+$ , c'est l'effet mésomère qui rendra plus ou moins facile cette coupure et fixera l'acidité du composé.

D est un alcool « ordinaire » qui ne présente pas le phénomène de mésomérie et sera donc le moins acide.

A, B et C sont des phénols présentant le phénomène de mésomérie.



C'est la charge positive de l'oxygène qui rend les phénols acides, si cette charge positive augmente, l'acidité augmentera également, les groupements attracteurs augmenteront donc l'acidité. Inversement les groupements donneurs la feront diminuer.

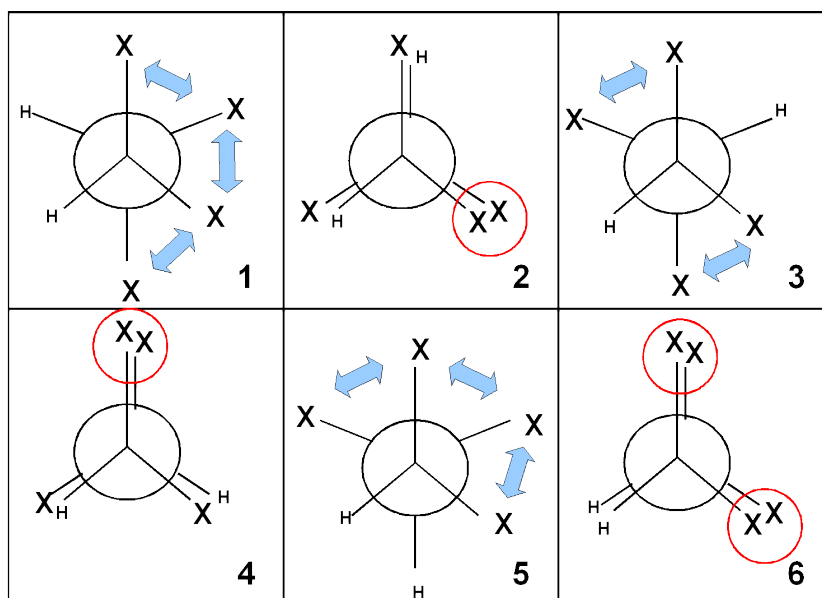
Le groupement nitro  $NO_2$  est attracteur.

Le groupement amino  $NH_2$  est donneur.

L'ordre des pka est donc celui de la proposition E.

**$pK_a(B) < pK_a(C) < pK_a(A) < pK_a(D)$**

Les projections de Newman suivantes numérotées de 1 à 6, concernent toutes la molécule de formule  $\text{CHX}_2\text{-CHX}_2$ . X représente un groupement méthyle  $\text{CH}_3$ .



Le nombre de X éclipsés et le nombre d'interactions gauches fixe la stabilité des conformations :  $3 < (1 = 5) < (2 = 4) < 6$

**Question 2 :** (0,5 point) Quelle est la seule affirmation exacte ?

**Proposition A :** 1, 2 et 3 sont des conformations décalées

**Proposition B :** 1, 2 et 3 sont des conformations éclipsées

**Proposition C :** 2, 5 et 6 sont des conformations décalées

**Proposition D :** 1, 3 et 6 sont des conformations décalées

**\*\*\*\*Proposition E :** 2, 4 et 6 sont des conformations éclipsées

**Question 3 :** (0,5 point) Quelle est la seule affirmation exacte ?

**Proposition A :** La plus stable (ou d'énergie la plus basse) est la conformation 6.

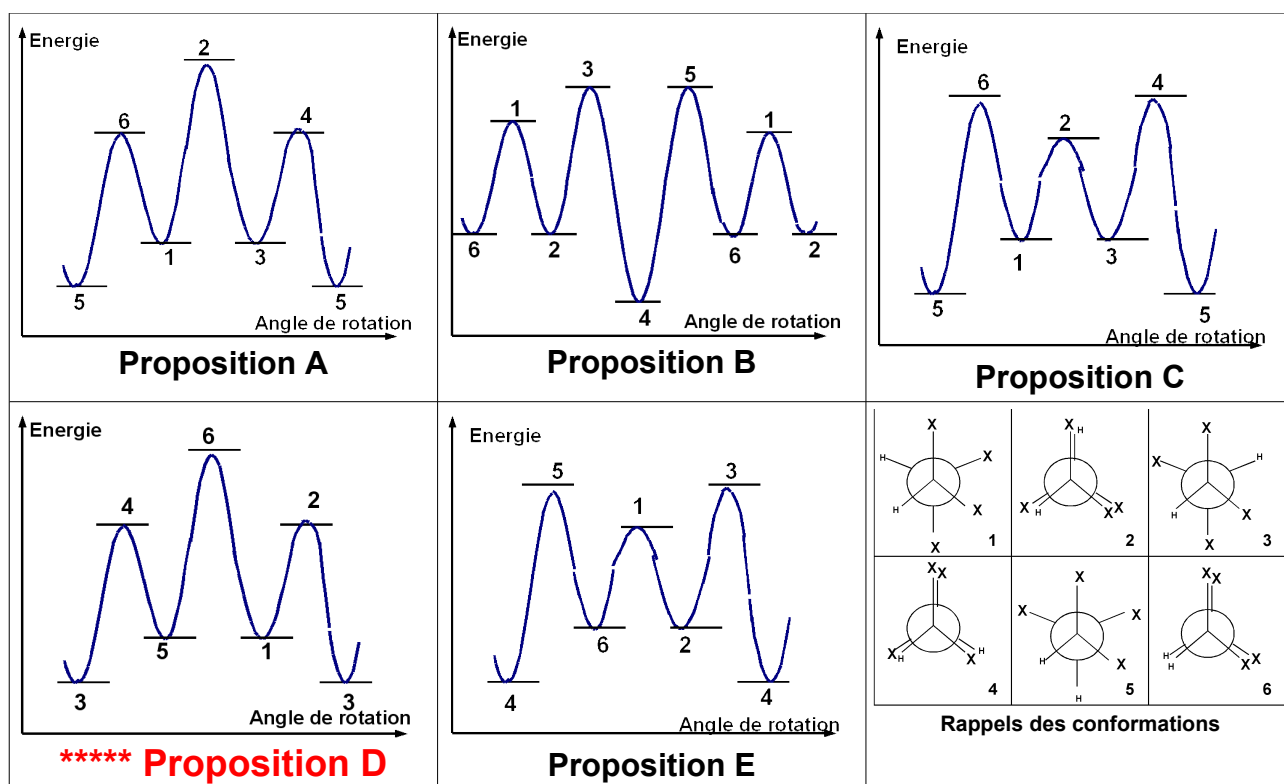
**\*\*Proposition B :** La moins stable (ou d'énergie la plus élevée) est la conformation 6.

**Proposition C :** 2, 4 et 6 ont la même énergie.

**Proposition D :** 1, 3 et 6 ont la même énergie.

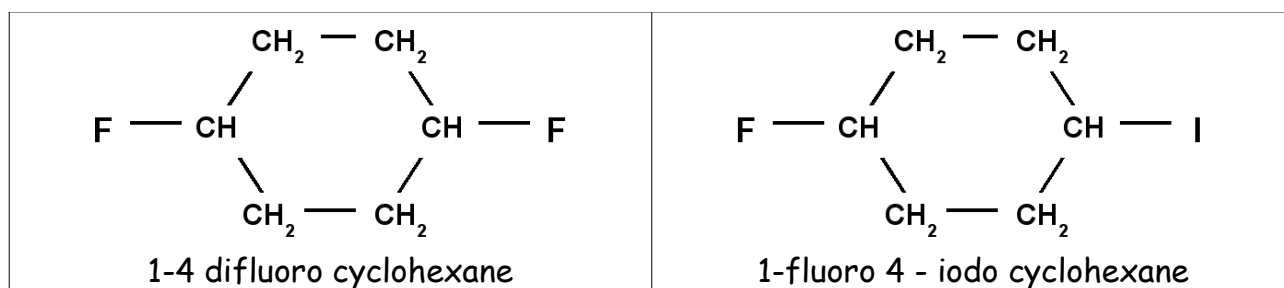
**Proposition E :** La moins stable (ou d'énergie la plus élevée) est la conformation 4.

**Question 4:** (1 point) Quelle est la seul profil énergétique convenant pour cette molécule ?



Le tableau suivant donne la valeur du  $\Delta_R G^0$  de l'équilibre conformationnel chaise/chaise pour le cyclohexane monosubstitué, écrit dans le sens  $X_{axial} = X_{équatorial}$ , à  $T = 298\text{ K}$ . Pour des composés polysubstitués, on suppose qu'il y a additivité des  $\Delta_R G^0$ . On prendra  $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

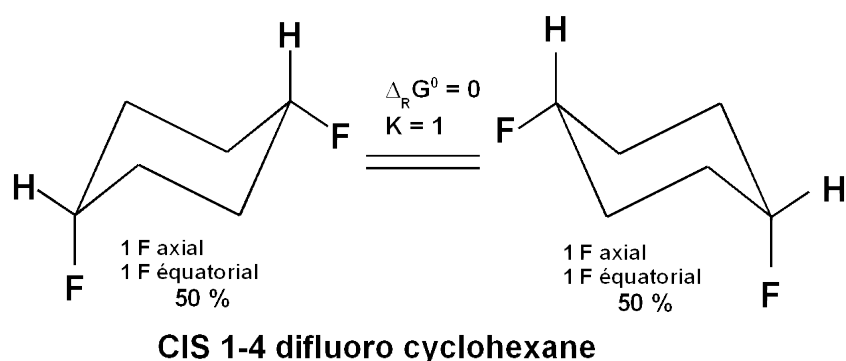
Substituant	nom	$\Delta_R G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
F	fluoro	- 1,05
I	Iodo	-1,92



L1-S2 – CHIM 121 – EXAMEN FINAL – SESSION 1- ANNEE 2007

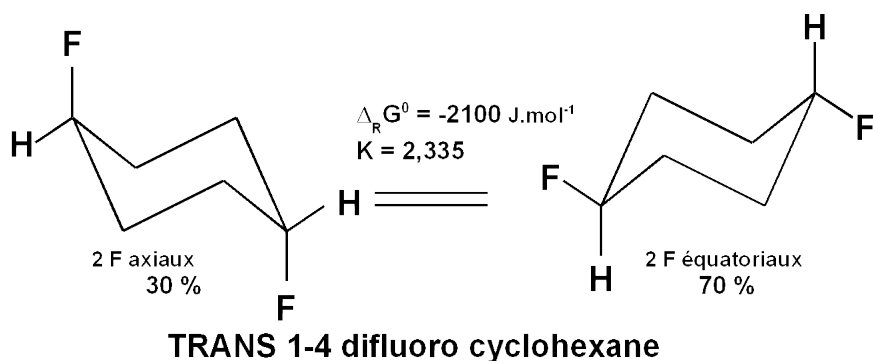
**Question 5 :** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant les proportions des divers conformères à l'équilibre à T = 298 K pour le **CIS** 1-4-difluoro cyclohexane :

	<i>Chaise la plus stable</i>	<i>Chaise la moins stable</i>
<b>Proposition A</b>	<b>97 %</b>	<b>3 %</b>
<b>Proposition B</b>	<b>90 %</b>	<b>10 %</b>
<b>Proposition C</b>	<b>70 %</b>	<b>30 %</b>
<b>Proposition D</b>	<b>60 %</b>	<b>40 %</b>
<b>*****Proposition E :</b>	<b>50 %</b>	<b>50 %</b>



**Question 6 :** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant les proportions des divers conformères à l'équilibre à T = 298 K pour le **TRANS** 1-4-difluoro cyclohexane :

	<i>Chaise la plus stable</i>	<i>Chaise la moins stable</i>
<b>Proposition A</b>	<b>97 %</b>	<b>3 %</b>
<b>Proposition B</b>	<b>90 %</b>	<b>10 %</b>
<b>*****Proposition C</b>	<b>70 %</b>	<b>30 %</b>
<b>Proposition D</b>	<b>60 %</b>	<b>40 %</b>
<b>Proposition E :</b>	<b>50 %</b>	<b>50 %</b>



Calculs

	<b>A</b>	<b>=</b>	<b>B</b>
<b>Etat initial</b>	<b>1</b>		<b>0</b>
<b>Etat final</b>	<b>1 - x</b>		<b>x</b>

$$K = \exp(-\Delta_R G^0 / RT)$$

$$K = x / (1 - x)$$

$$x = K / (1 + K)$$

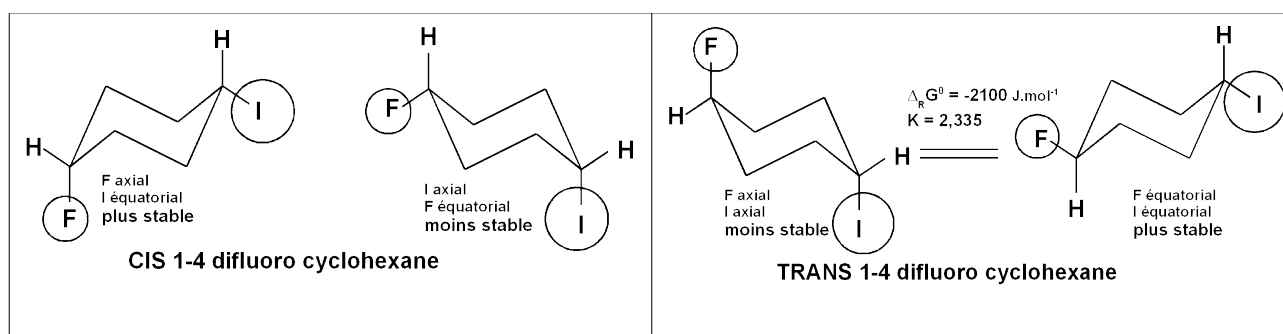
**Question 7 :** (0,5 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la conformation la plus stable pour le **TRANS** 1-fluoro 4 - iodo cyclohexane :

<b>Proposition A</b>	Chaise I axial et F équatorial
<b>Proposition B</b>	Chaise I équatorial et F axial
<b>Proposition C</b>	Chaise I axial et F axial
<b>*****Proposition D</b>	<b>Chaise I équatorial et F équatorial</b>
<b>Proposition E :</b>	Bateau I et F équatoriaux

**Question 8 :** (0,5 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la conformation la plus stable pour le **CIS** 1-fluoro 4 - iodo cyclohexane :

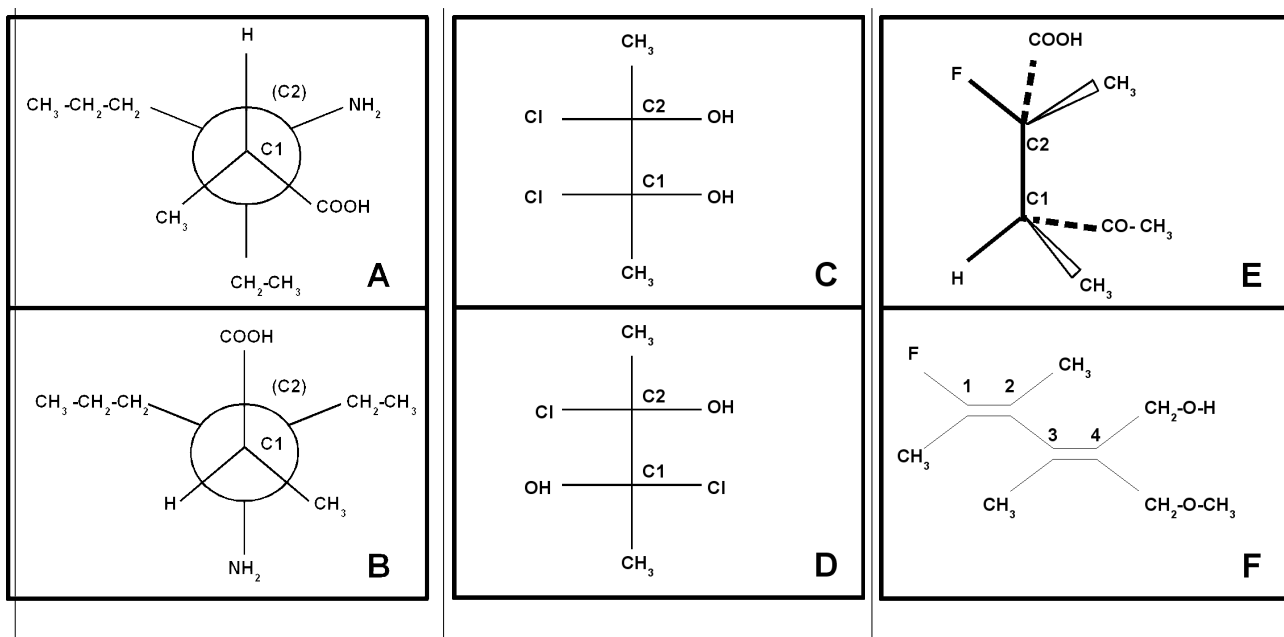
<b>Proposition A</b>	Chaise I axial et F équatorial
<b>*****Proposition B</b>	<b>Chaise I équatorial et F axial</b>
<b>Proposition C</b>	Chaise I axial et F axial
<b>Proposition D</b>	Chaise I équatorial et F équatorial
<b>Proposition E :</b>	Bateau I et F équatoriaux

L'effet du groupe iodo  $\Delta_R G^0 = -1,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est plus important que celui du groupe fluoro  $\Delta_R G^0 = -1,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cela est logique car I est beaucoup plus volumineux que F. Le composé CIS présente un substituant axial et un substituant équatorial. Le composé TRANS présente soit deux substituant axiaux, soit deux substituant équatoriaux. Le substituant le plus volumineux I se place préférentiellement en position équatoriale.



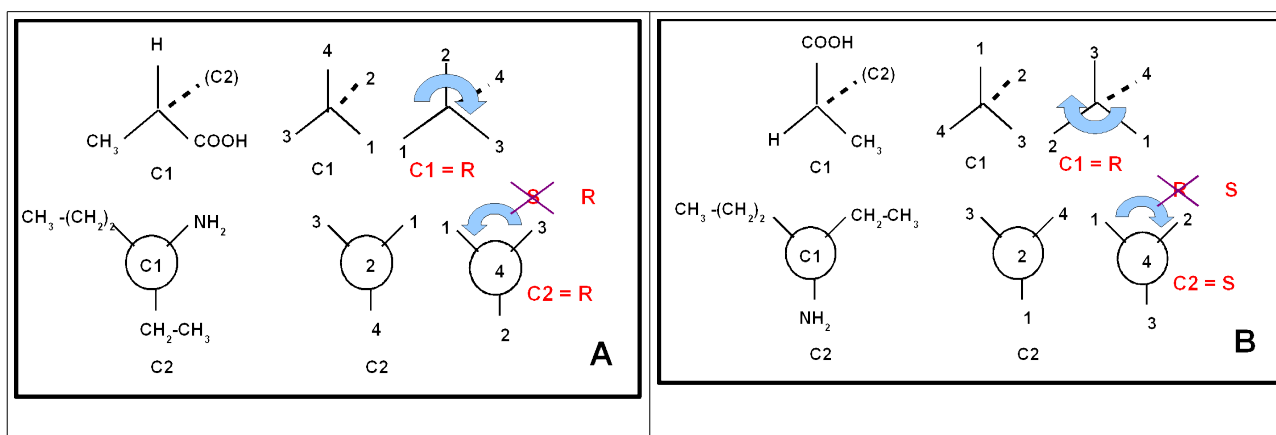
L1-S2 – CHIM 121 – EXAMEN FINAL – SESSION 1- ANNEE 2007

Les questions qui suivent concernent les molécules A, B, C, D, E et F dont les représentations sont données dans le schéma suivant :



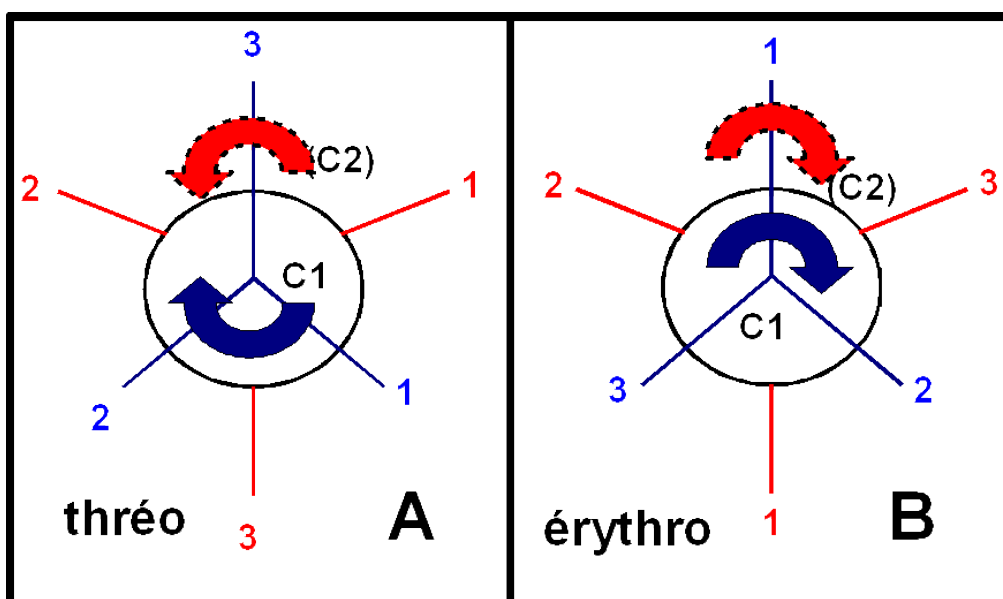
**Question 9 :** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la nomenclature like/unlike pour les molécules A et B.

	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>****Proposition A</b>	<b>like</b>	<b>unlike</b>
<b>Proposition B</b>	<b>like</b>	<b>like</b>
<b>Proposition C</b>	<b>unlike</b>	<b>unlike</b>
<b>Proposition D</b>	<b>unlike</b>	<b>like</b>
<b>Proposition E :</b>	<b>Ni like, ni unlike</b>	<b>Ni like, ni unlike</b>



**Question 10 :** (0,5 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la nomenclature érythro/thréo pour les molécules A et B.

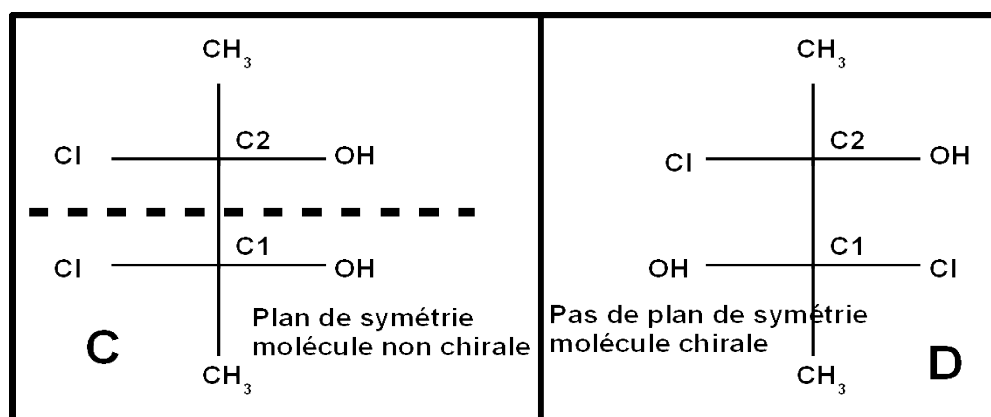
	A	B
<b>Proposition A</b>	thréo	thréo
<b>****Proposition B</b>	thréo	érythro
<b>Proposition C</b>	érythro	érythro
<b>Proposition D</b>	érythro	thréo
<b>Proposition E :</b>	Ni thréo, ni érythro	Ni thréo, ni érythro



L1-S2 – CHIM 121 – EXAMEN FINAL – SESSION 1- ANNEE 2007

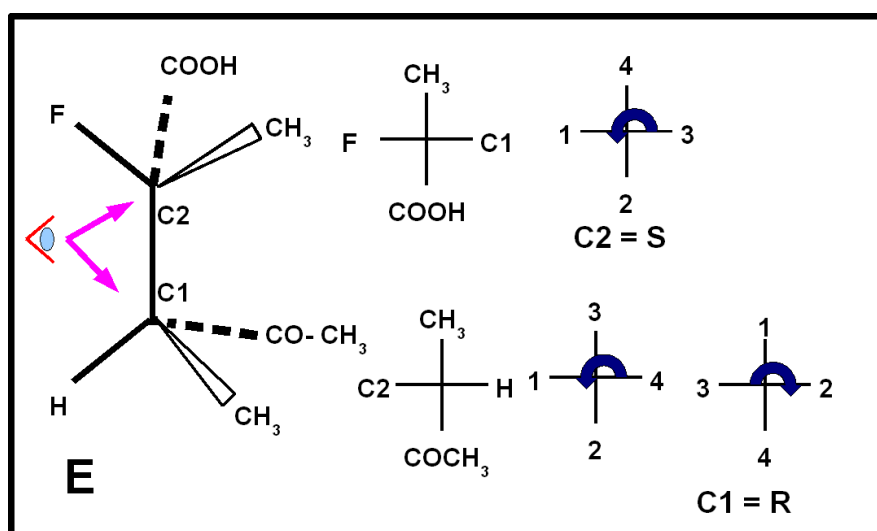
**Question 11 :** (0,5 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant les molécules C. et D

	C	D
<b>Proposition A</b>	C est chirale	D n'est pas chirale
<b>****Proposition B</b>	<b>C n'est pas chirale</b>	<b>D est chirale</b>
<b>Proposition C</b>	C n'est pas chirale	D n'est pas chirale
<b>Proposition D</b>	C est chirale	D est chirale
<b>Proposition E :</b>	C est méso	D est méso



**Question 12 :** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la molécule E.

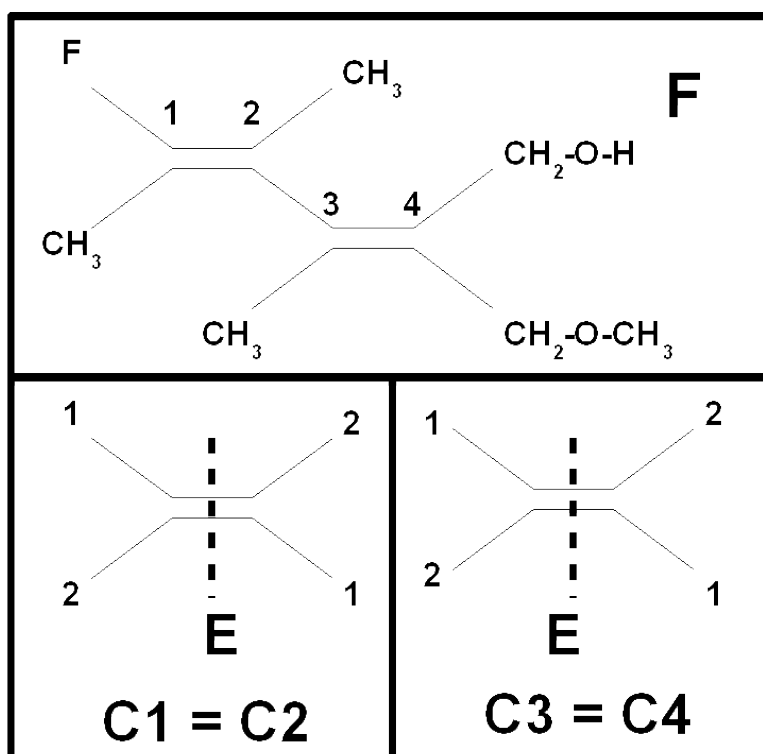
	C1	C2
<b>Proposition A</b>	R	R
<b>Proposition B</b>	S	S
<b>Proposition C</b>	S	R
<b>****Proposition D</b>	<b>R</b>	<b>S</b>
<b>Proposition E :</b>	Non assymétrique	Non assymétrique





**Question 13:** (1 point) Quelle est la seule proposition exacte concernant la molécule F.

	C1 = C2	C3 = C4
<b>****Proposition A</b>	<b>E</b>	<b>E</b>
<b>Proposition B</b>	<b>Z</b>	<b>Z</b>
<b>Proposition C</b>	<b>E</b>	<b>Z</b>
<b>Proposition D</b>	<b>Z</b>	<b>E</b>
<b>Proposition E :</b>	<b>Ni E, ni Z</b>	<b>Z</b>



**PARTIE B : BASES DE LA CHIMIE INORGANIQUE**

**Question n° 14** : Soit le complexe  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  dont les constantes de dissociation successives sont :  $K_{D1} = 10^{-7,6}$  et  $K_{D2} = 10^{-1,5}$ .

L'une des propositions suivantes est fautive. Laquelle ? **(2 points)**

Proposition A : L'ion  $\text{Ag}^+$  prédomine en solution lorsque la concentration en ions  $\text{SCN}^-$  est inférieure à  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**\*\*\*\*\*Proposition B : Le complexe  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  prédomine en solution lorsque la concentration en ions  $\text{SCN}^-$  est supérieure à  $7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .**

Proposition C : Le complexe  $[\text{Ag}(\text{SCN})]$  ne se dismute pas.

Proposition D : La constante de formation globale du complexe  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  est  $\beta_2 = 10^{9,1}$ .

Proposition E : La constante de formation globale du complexe  $[\text{Ag}(\text{SCN})]$  est  $\beta_1 = 10^{7,6}$ .

**Question n° 15** : L'ion  $\text{Ag}^+$  peut former une espèce complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  soluble. Dans un litre d'eau, on dissout  $10^{-2}$  mole de  $\text{Ag}^+$  et 0,1 mole de  $\text{CN}^-$ . La concentration de  $\text{Ag}^+$  à l'équilibre est  $1,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La constante globale de dissociation  $K_D$  de l'ion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CN}^-$  est : **(2 points)**

Réponse A :  $8 \cdot 10^{-8}$

Réponse B :  $4 \cdot 10^{-15}$

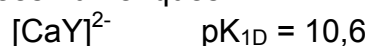
**\*\*\*\*\*Réponse C :  $10^{-21}$**

Réponse D :  $10^{-32}$

Réponse E :  $2 \cdot 10^{-16}$

**Question n° 16**

Données numériques :



A 1 litre de solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  du complexe  $[\text{CaY}]^{2-}$ , on ajoute sans variation de volume 0,1 mole de chlorure de fer(III)  $\text{FeCl}_3$ .

La concentration du complexant  $\text{Y}^{4-}$  à l'équilibre est : **(2 points)**

**\*\*\*\*\*Réponse A :  $1,6 \cdot 10^{-18}$**

Réponse B :  $3,2 \cdot 10^{-14}$

Réponse C :  $2,0 \cdot 10^{-25}$

Réponse D :  $6,4 \cdot 10^{-16}$

Réponse E :  $9,7 \cdot 10^{-12}$

**Question n° 17 : les métaux alcalins** : L'une des propositions suivantes est fausse. Laquelle ? (2 points)

Proposition A : Le lithium ( $Z = 3$ ) réduit le dihydrogène  $H_2$  à l'état d'ion hydrure  $H^-$ .

Proposition B : Le césium ( $Z = 55$ ) est plus réducteur que le lithium.

Proposition C : Les oxydes des métaux alcalins sont ioniques.

\*\*\*\***Proposition D** : Le sodium réagit sur l'eau avec dégagement de dioxygène  $O_2$ .

Proposition E : L'oxyde de lithium est une base forte.

**Question n° 18 : oxydes et hydroxydes des non-métaux (2 points)**

L'une des propositions suivantes est fausse. Laquelle ?

Proposition A : La réaction du dioxyde d'azote  $NO_2$  sur l'eau (on obtient un mélange d'acide nitreux  $HNO_2$  et d'acide nitrique  $HNO_3$ ) correspond à une dismutation.

Proposition B :  $N_2O_5$  est plus acide que  $N_2O_3$ .

\*\*\*\*\***Proposition C** : Les hydroxydes des non-métaux donnent avec un acide un cation non oxygéné.

Proposition D : L'acide perchlorique  $HClO_4$  ( $Cl$ ,  $Z = 17$ ) est un acide fort.

Proposition E : L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  ( $P$ ,  $Z = 15$ ) est un tri-acide faible.

**L1-S2 – CHIM 121 – EXAMEN FINAL – SESSION 1- ANNEE 2007****RECAPITULATIF GRILLE MAITRE**

<b><i>QUESTION</i></b>	<b><i>REPONSE</i></b>	<b><i>BAREME</i></b>
1	E	1
2	E	0,5
3	B	0,5
4	D	1
5	E	1
6	C	1
7	D	0,5
8	B	0,5
9	A	1
10	B	0,5
11	B	0,5
12	D	1
13	A	1
14	B	2
15	C	2
16	A	2
17	D	2
18	C	2
		20