

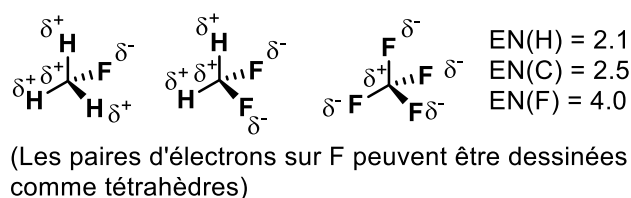
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcsso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices_Séance n°2, 29 novembre 2024 - Solutions

Exercice 1 (13 points)

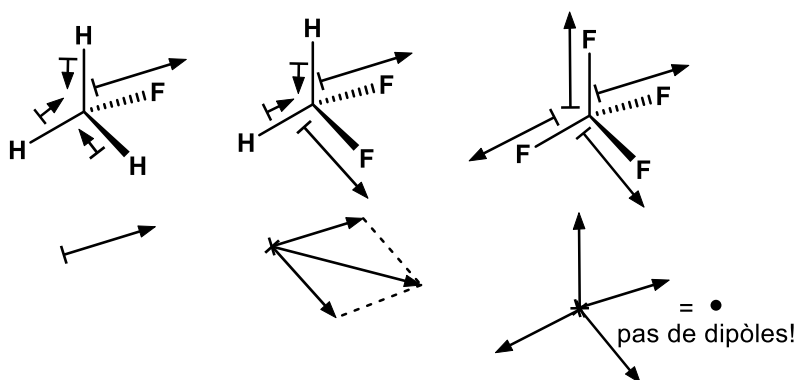
Pour les 3 composés suivants :

1) Dessiner la structure en 3 dimensions avec les charges partielles induites par l'électronégativité des atomes. (3 points)



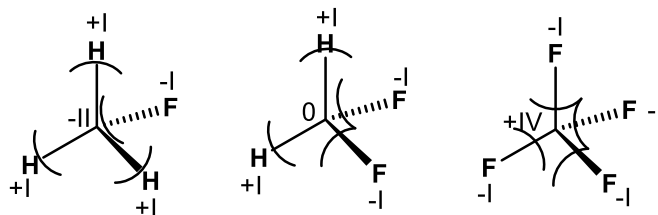
En utilisant la notation de Lewis et les électronégativités des atomes, on obtient les charges partielles indiquées. Pour déterminer la charge partielle sur un atome donné, c'est la liaison la plus polaire qui est déterminante.

2) Dessiner les dipôles induits par la polarité des liaisons. La taille relative des dipôles doit être respectée. Dessiner ensuite le dipôle global de la molécule. (3 points)



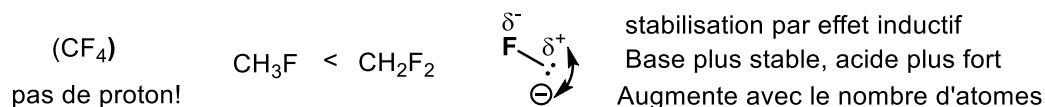
La polarisation est plus forte entre le fluor et le carbone ($\Delta EN = 1.5$), qu'entre le carbone et l'hydrogène ($\Delta EN = 0.4$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que le CF_4 n'a pas de dipôle global.

3) Indiquer l'état d'oxydation des atomes. (3 points)



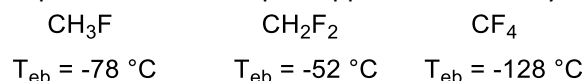
L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 7 pour F).

4) Ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (2 points)



[Barème : 1 point pour la réponse, 1 point pour l'effet inductif, 1 point l'effet de nombres]

5) Essayer de rationaliser les points d'ébullition par rapport à votre analyse. (2 points)



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 :

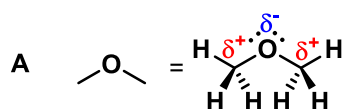
- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmentent avec la surface des molécules, donc avec leur taille. Les masses moléculaires de 34, 52 et 88 donnent une première idée de la taille, car toutes les molécules ont le même nombre d'atomes.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possible qu'entre molécules polarisées : Le CF_4 n'est pas polarisé et n'a donc pas d'effet dipolaire.

L'effet de taille sur le point d'ébullition se voit le mieux en comparant CH_3F et CH_2F_2 qui ont des dipôles pas très différents. Le point d'ébullition très bas de CF_4 s'explique par le fait que cette molécule soit la seule sans dipôles.

Exercice 2 (36 points)

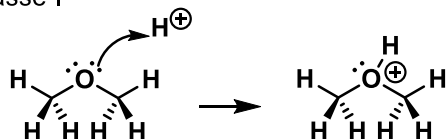
Pour les molécules suivantes, déterminer les positions nucléophiles et électrophiles. Dessiner le flux des électrons avec des flèches pour les réactions avec H^+ comme électrophile et OH^- comme nucléophile. S'il y a plusieurs positions nucléophiles/électrophiles, déterminer leur ordre d'importance. Justifier votre choix.





1) Comme nucléophile

classe I



(2 points)

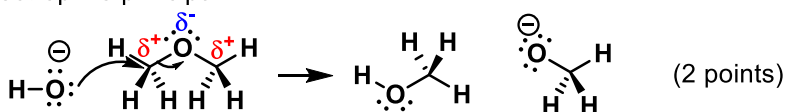
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

Pas de classe I, II

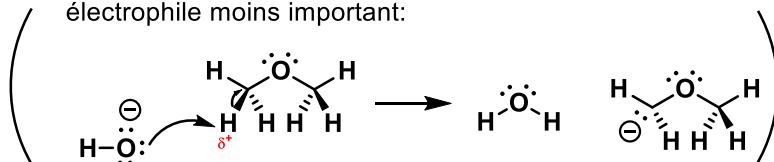
classe III

électrophile principal

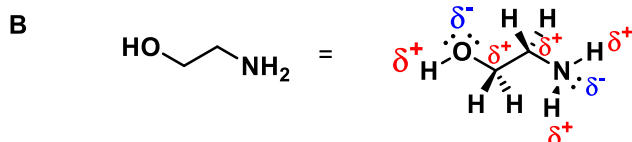


(2 points)

électrophile moins important:

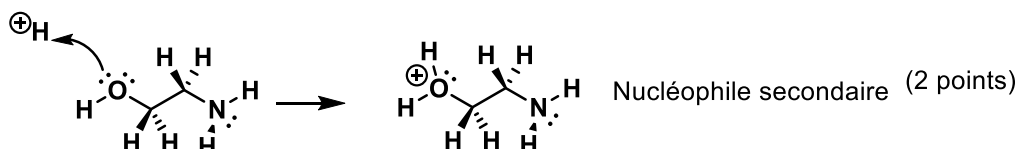
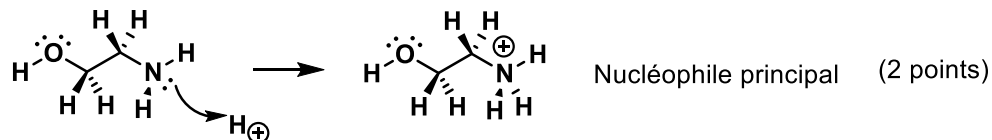


L'attaque sur la liaison C-O est favorisée, car elle est plus polarisée que la liaison C-H. De plus, la charge moins se trouve sur un oxygène plus électronégatif après la réaction, qui stabilise mieux les électrons. (1 point)



1) Comme nucléophile

classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif. La charge positive après la réaction est mieux stabilisée sur l'azote. Cet effet domine sur la charge partielle négative légèrement plus élevée sur l'oxygène. (1 point)

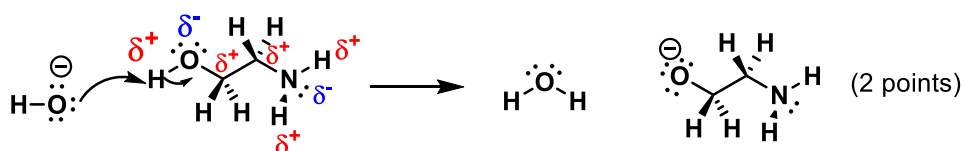
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

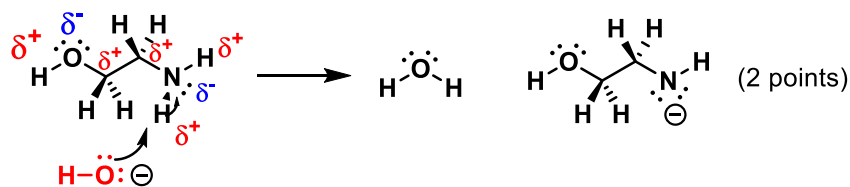
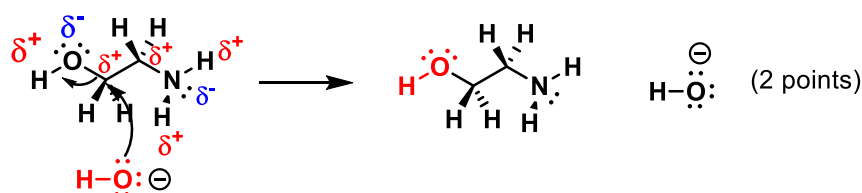
Pas de classe I, II

L'analyse est ici plus compliquée, on a les différences d'électronégativité: O-H (1.4) > C-O (1.0), N-H (0.9) > C-N (0.5), C-H (0.4). Il fait sens de considérer uniquement le cas des 3 liaisons les plus polarisées:

électrophile principale

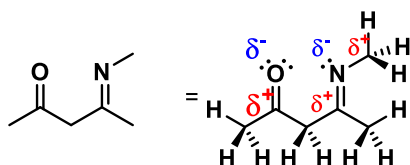


électrophiles secondaires



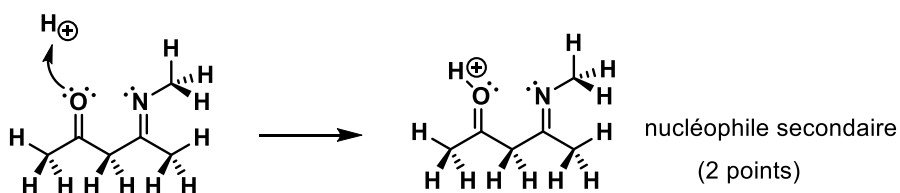
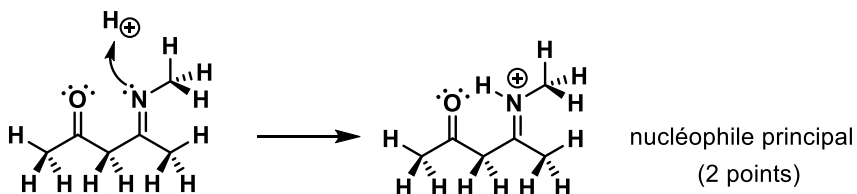
Ces 2 positions sont certainement moins électrophiles et il y a peu de différence de polarisation entre elles. (1 point)
La seconde réaction sur l'azote est probablement moins favorable, car la charge négative se retrouve sur un azote moins électronégatif.

C



1) Comme nucléophile

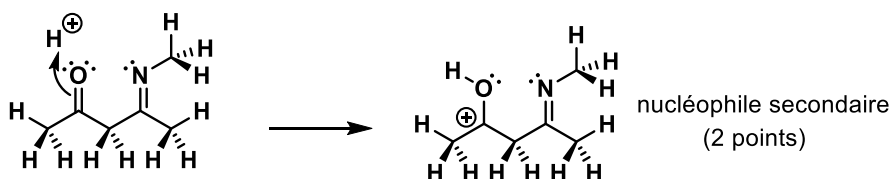
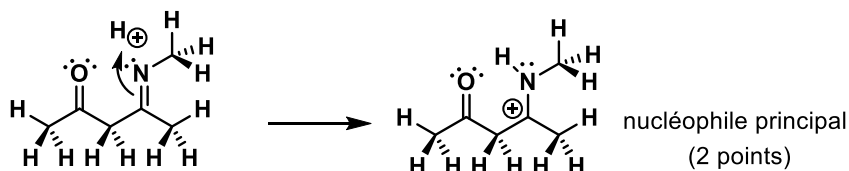
classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif. La charge positive après la réaction est mieux stabilisée sur l'azote. Cet effet domine sur la charge partielle négative légèrement plus élevée sur l'oxygène.

(1 point)

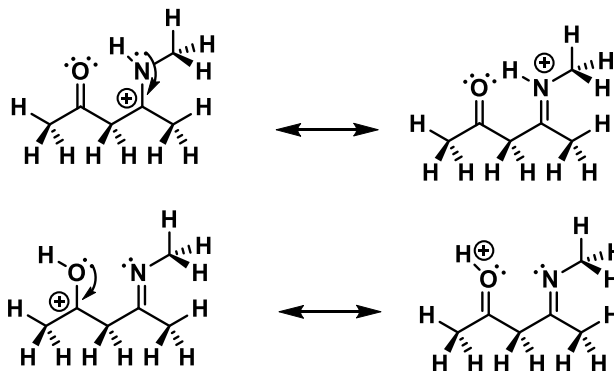
classe II:



La charge plus se retrouve à chaque fois sur le carbone moins électronégatif. Elle est favorisée à côté de l'azote moins électronégatif.

Remarque: dans ce cas particulier les 2 types de nucléophiles conduisent aux mêmes produits, car les électrons peuvent se délocaliser par résonance. Cela sera discuté dans le chapitre 4 du cours.

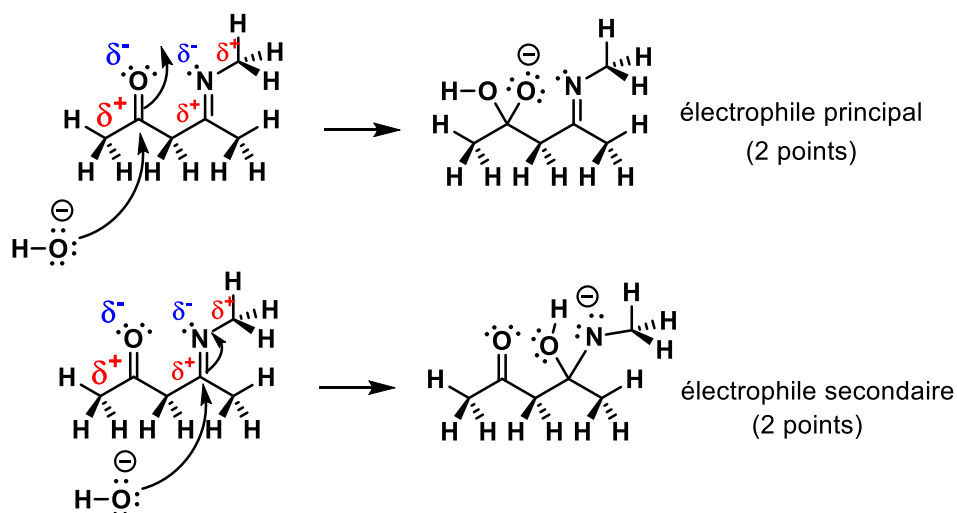
(1 point)



2) Comme électrophile

Pas de classe I

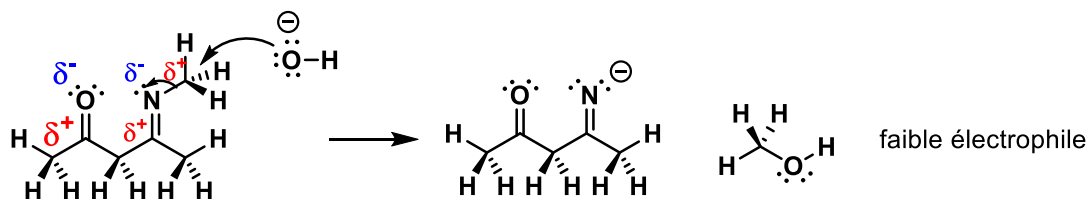
Classe II



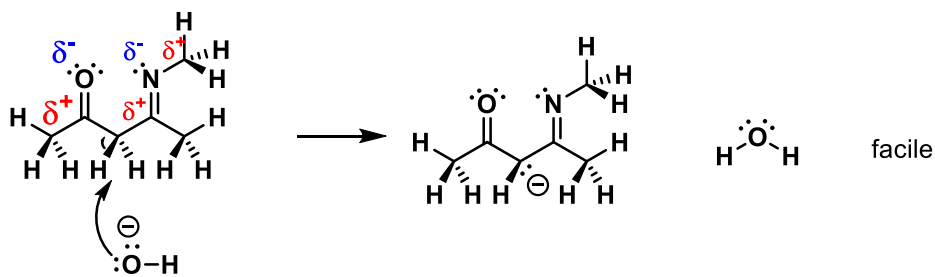
La réaction avec le carbonyl est favorisée à cause de la plus forte polarisation et de la stabilisation de la charge négative sur l'oxygène plus électronégatif.
(1 point)

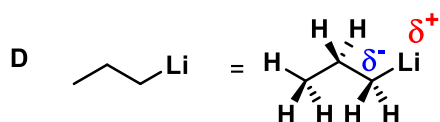
Classe III

Basé sur la polarisation des liaisons, pas d'électrophile fort. Le mieux serait la liaison C-N.



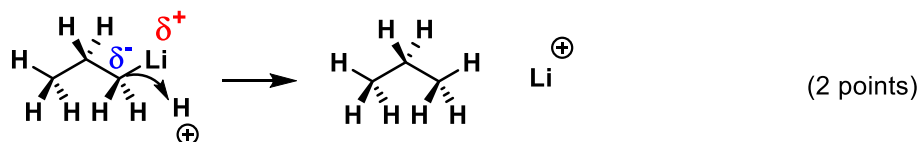
Une des liaisons C-H réagit cependant de façon aisée. Cela ne peut pas être expliqué par l'électronégativité des atomes. La stabilisation de la charge négative est due à la présence de structures de résonances, que nous verrons au chapitre 4.





1) Comme nucléophile

Pas de classes I et II.
classe III

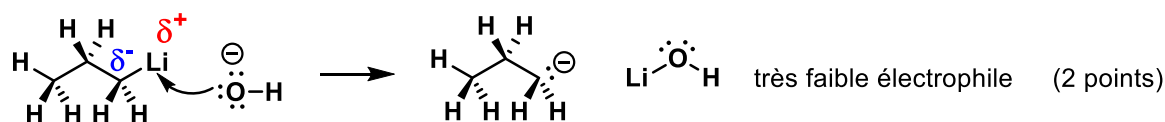


La liaison C-Li très polarisée est un cas rare de nucléophile de classe III.

2) Comme électrophile

Pas de classes I et II

Classe III

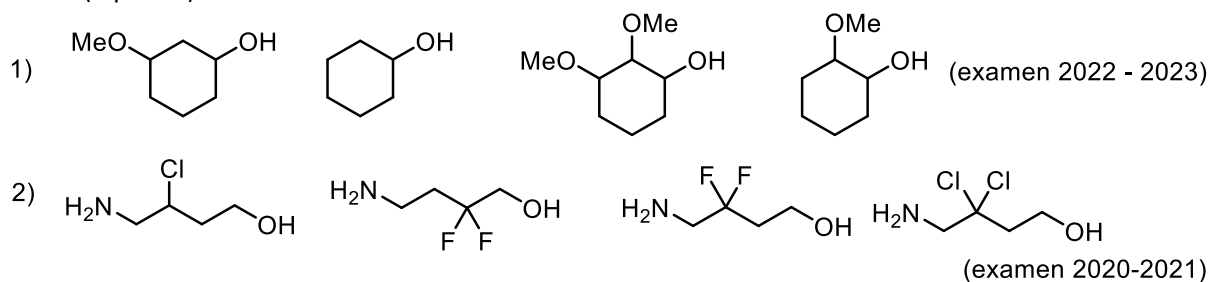


Seule la liaison Li-C est polarisée de manière significative. Cependant, la réaction conduit à une charge négative sur un carbone, beaucoup moins favorable que la situation de départ avec une charge sur l'oxygène plus électronégatif. De manière générale, le caractère électrophile de cette molécule peut être négligé: elle réagira exclusivement comme nucléophile.

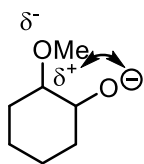
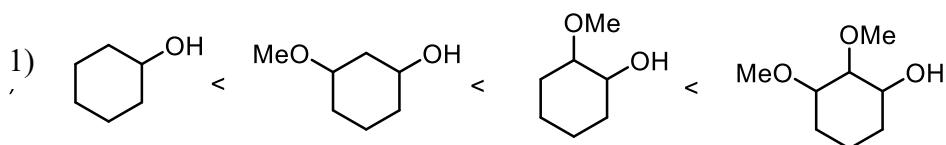
Exercice 3 (12 points)

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.** (8 points)



Réponses

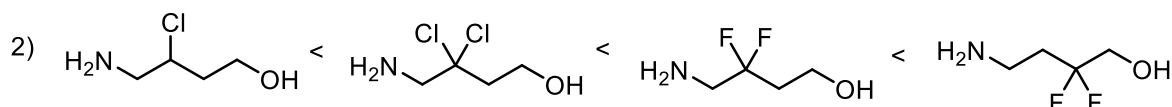


effet inductif:
base conjuguée stabilisée, acide plus fort

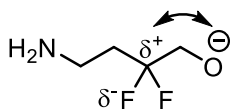
L'effet inductif diminue avec la distance

L'effet inductif augmente avec le nombre.

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 points pour l'effet inductif avec le dessin, 1 point pour l'effet de distance, 1 point pour l'effet de nombre]



OH plus acide que NH comme $EN(O) > EN(N)$



effet inductif stabilisant, base plus stable, acide plus fort

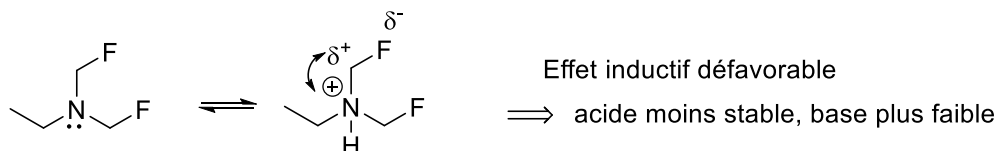
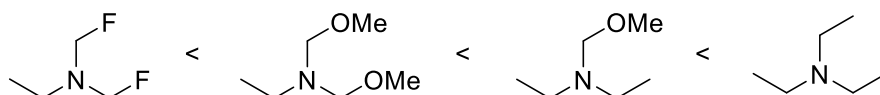
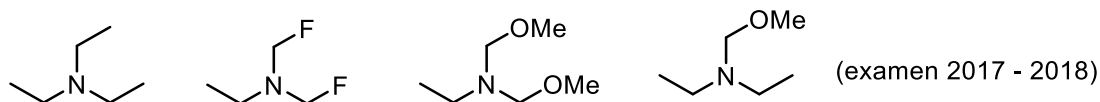
L'effet inductif augmente avec l'EN: $EN(F) > EN(Cl)$

L'effet inductif augmente avec le nombre

L'effet inductif diminue avec la distance

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif et 0.5 point pour la justification, 0.5 point pour chaque autre effet, Remarque: déprotonation sur l'azote, mais raisonnement correct sinon 2/4]

B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (4 points)



$EN(F) > EN(O)$: effet inductif plus important pour F que OMe

$\Rightarrow$ acide plus stable avec OMe, base plus forte

Effet inductif augmente avec le nombre

$\Rightarrow$ acide plus stable avec 1 OMe que 2, base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet du nombre]