

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

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

Chimie Générale Avancée I-Partie Organique

Jeudi 25 janvier 2024, 9h15 – 12h45- Solutions

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre pupitre avec vos affaires personnelles.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables, les smart phones et les montres électroniques 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. Mazzanti.
- Durée de l'examen : 3h30 (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 1/3 de AIMF et **4/27 de la note finale de chimie générale avancée I**. 40 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, rester à votre place, donner les deux parties séparément à l'assistant et signer pour confirmer.

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 :/24

Ex N°2 :/16

Total :/40

Exercice 1 (24 points)

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

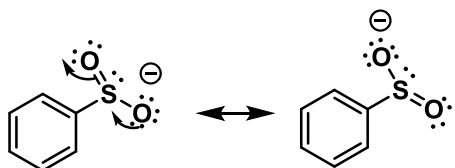
1) PhSO_3H , PhSO_2H

2)

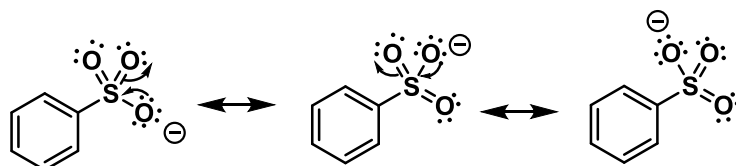
3)

Vos réponses

1) $\text{PhSO}_2\text{H} < \text{PhSO}_3\text{H}$

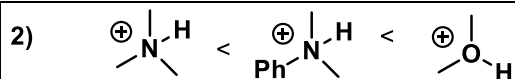


2 structures de résonances sur la base



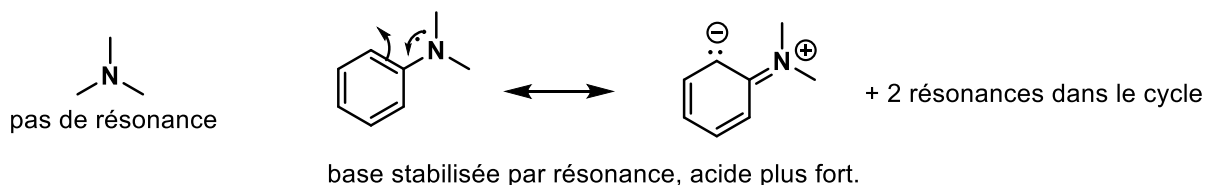
3 structures de résonance sur la base: base plus stable, acide plus fort

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

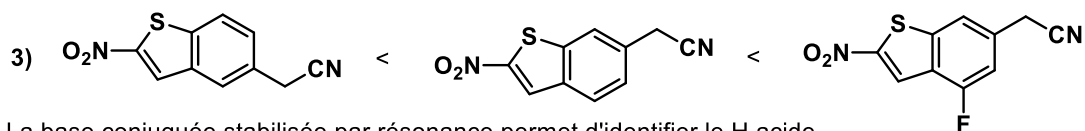


1) O plus électronégatif que N, charge positive sur O moins stabilisée, acide plus fort

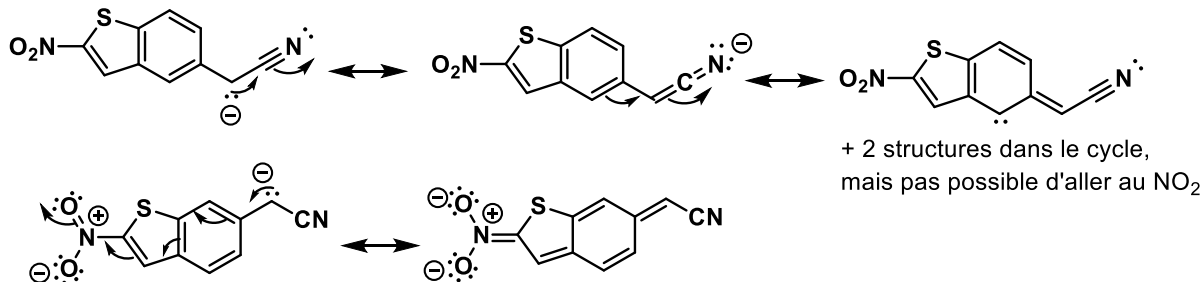
2) pas de résonance sur les formes chargées, il faut donc considérer les bases neutres



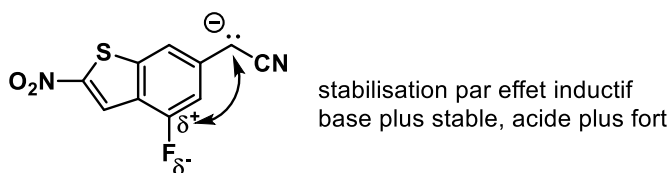
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité, 2 points pour les résonances avec justification]



La base conjuguée stabilisée par résonance permet d'identifier le H acide

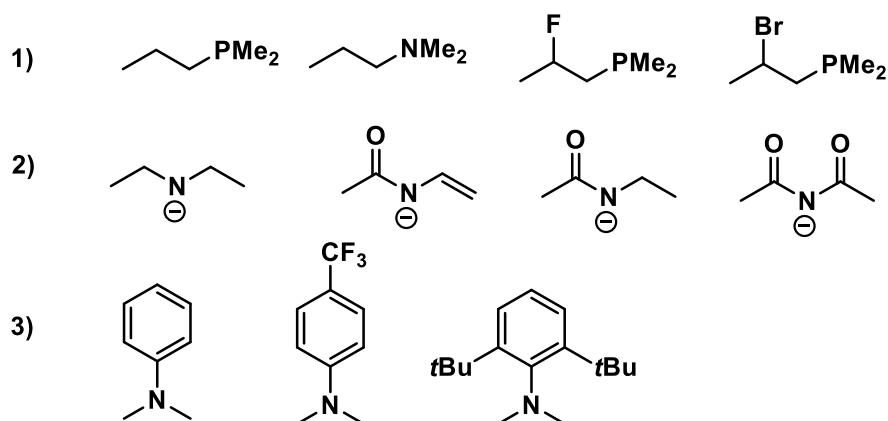


bonne structure de résonance supplémentaire, base plus stable, acide plus fort

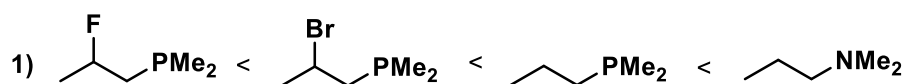


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les résonances de base, 1 point pour la résonance avec le nitro, 1 point pour l'effet inductif]

B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

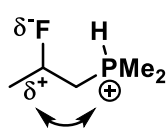


Vos réponses



1) taille des atomes: électrons plus stabilisés sur P que N, P moins basique

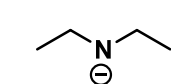
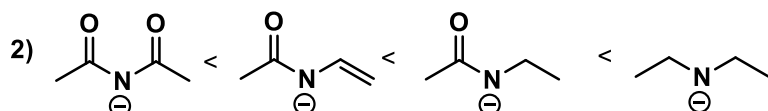
2) effet inductif



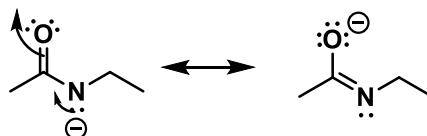
acide déstabilisé par effet inductif,
acide plus fort, base moins forte

Electronégativité: $EN(F) > EN(Br)$,
Donc l'effet inductif est plus fort pour F

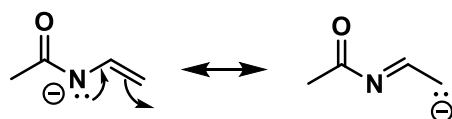
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la taille des atomes, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour l'effet d'électronégativité]



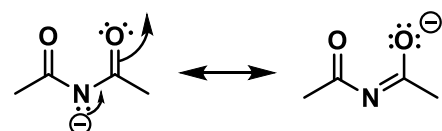
pas de résonance
base peu stable
base forte



très bonne résonance, base plus stable
moins forte

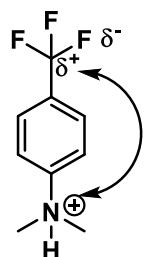
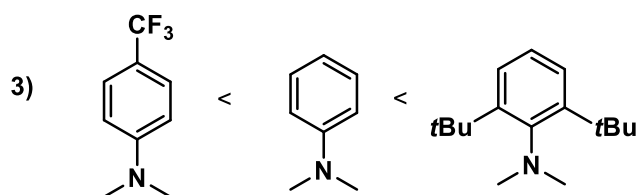


structure de résonance supplémentaire
base plus stable, moins forte



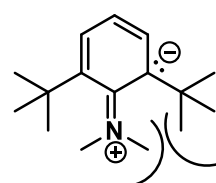
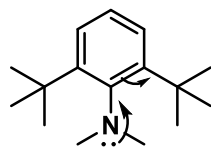
très bonne structure de résonance supplémentaire
base plus stable, moins forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance de l'amide, 1 point pour la résonance sur l'alcène, 1 point pour la résonance supplémentaire de l'imide]



effet inductif: acide déstabilisé
base moins forte

Pas de résonance sur l'acide, il faut considérer la base



+ 2 structures dans le cycle

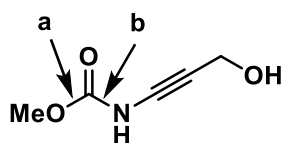
structures de résonance moins favorable à cause de l'effet stérique
Base moins stable, plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 2 points pour la résonance avec effet stérique]

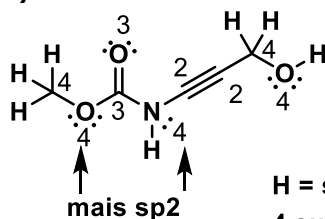
Exercice 2 (16 points)

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. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (5 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) La triple liaison carbone-carbone peut faire une interaction orbitale secondaire avec un autre atome de la molécule. Lequel? Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)
- 4) En considérant les liaisons **a** (C-O) et **b** (C-N), la rotation autour de la liaison simple est plus rapide pour une liaison que pour l'autre. Laquelle? Justifiez votre choix en utilisant des diagrammes d'orbitales incluant les structures et les énergies des orbitales (5 points)



1)



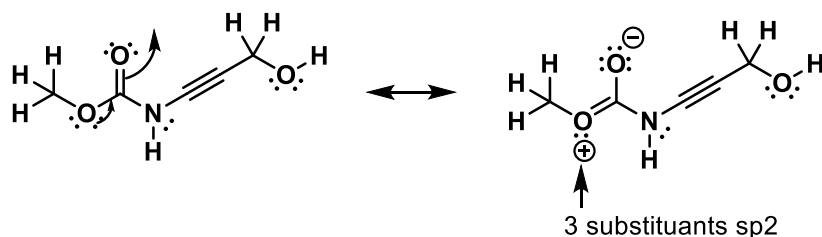
H = s

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

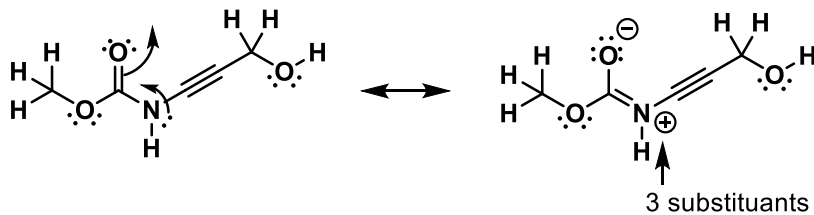
3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

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

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



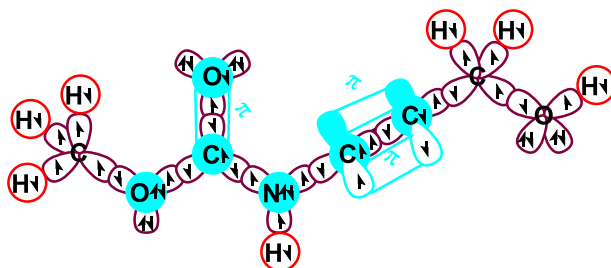
3 substituants sp^2



3 substituants sp^2

[Barème: 2.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (-0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

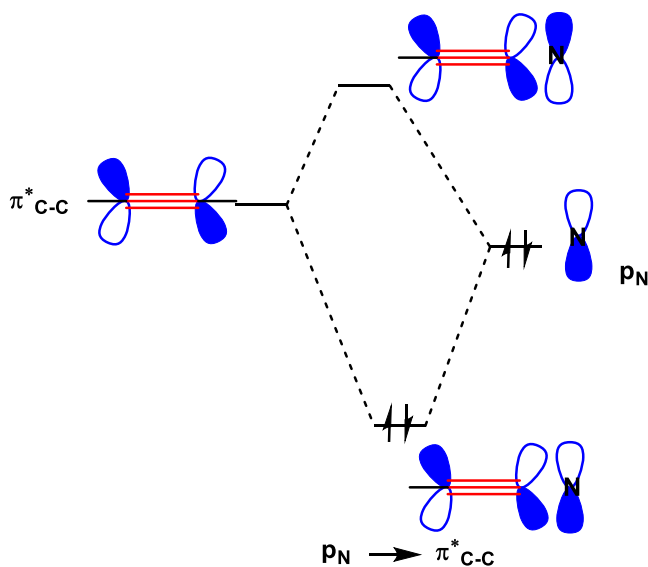
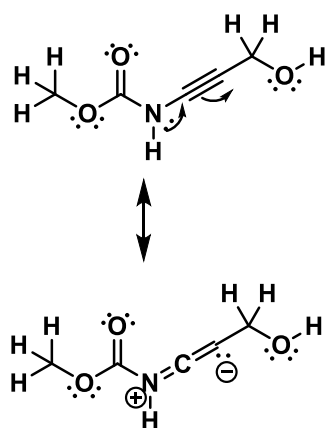
2)



[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

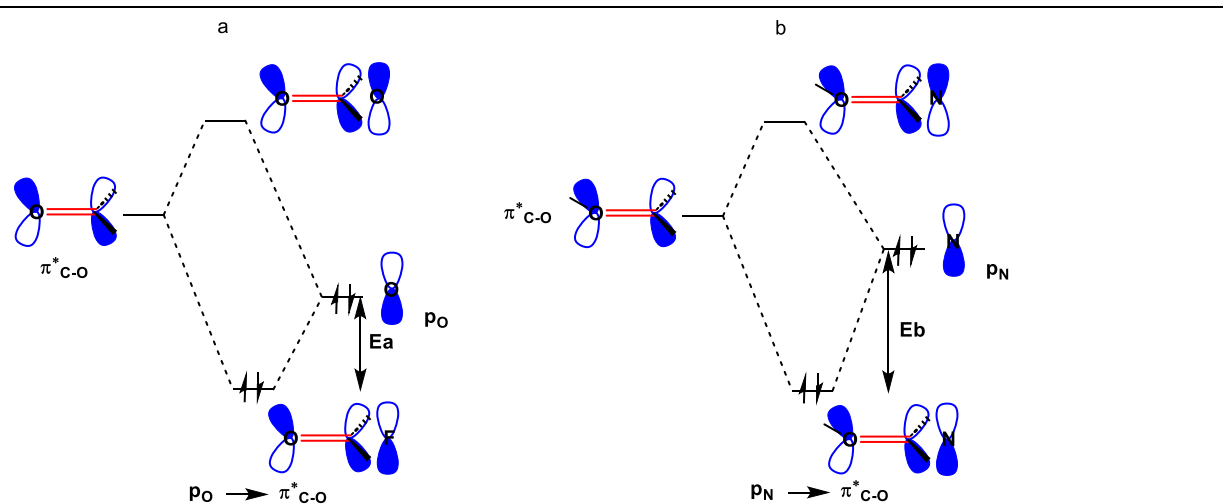
3)

interaction avec paire d'électrons de l'azote



[Barème: 2 points pour la structure des orbitales et interactions, 1 points pour les énergies correctes. La structure de résonance n'est pas explicitement demandée, mais peut être utile pour préparer le schéma.]

4)



Les liaisons a et b ont un caractère de liaison double à cause des interactions des orbitales p avec π^*_{C-O} .

Comme O est plus électronégatif que N, p_N est plus haut en énergie est plus proche de π^*_{C-O}

L'énergie E_b est donc plus grande et la liaison double partielle plus forte, conduisant à une rotation plus difficile de la liaison C-N.

[Barème: 2 points pour chaque diagramme d'interactions orbitales, 1 point pour la justification]