

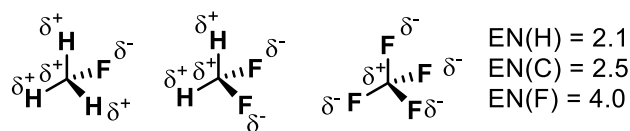
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices_Séance n°2, 28 novembre 2025 - Solutions

Exercice 1 (13 points)

Pour les 3 composés suivants :

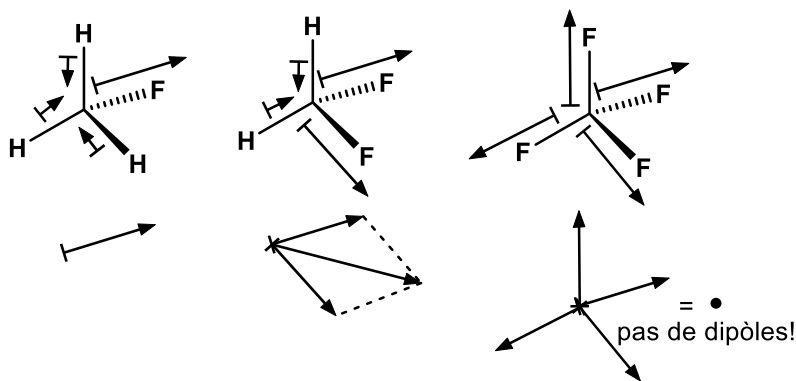
1) Dessiner la structure en 3 dimensions avec les charges partielles induites par l'électronégativité des atomes. (3 points)



(Les paires d'électrons sur F peuvent être dessinées comme tétraèdres)

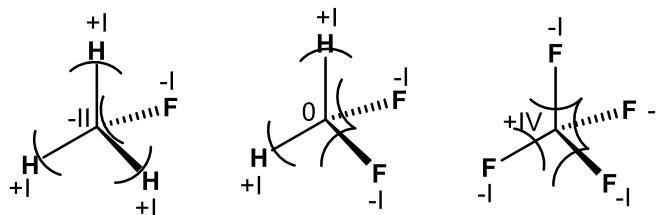
En utilisant la notation de Lewis et les électronégativités des atomes, on obtient les charges partielles indiquées. Pour déterminer la charge partielle sur un atome donné, c'est la liaison la plus polaire qui est déterminante.

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)



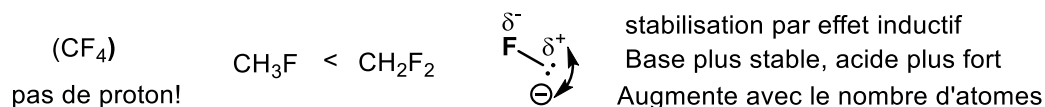
La polarisation est plus forte entre le fluor et le carbone ($\Delta EN = 1.5$), qu'entre le carbone et l'hydrogène ($\Delta EN = 0.4$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que le CF_4 n'a pas de dipôle global.

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



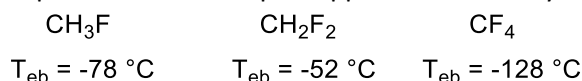
L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 7 pour F).

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 :

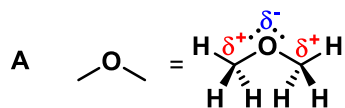
- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmentent avec la surface des molécules, donc avec leur taille. Les masses moléculaires de 34, 52 et 88 donnent une première idée de la taille, car toutes les molécules ont le même nombre d'atomes.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possible 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)

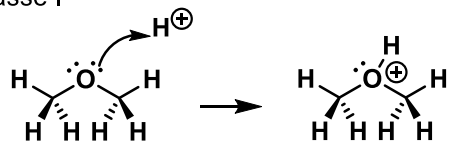
Pour les molécules suivantes, déterminer les positions nucléophiles et électrophiles. Dessiner le flux des électrons avec des flèches pour les réactions avec H^+ comme électrophile et OH^- comme nucléophile. S'il y a plusieurs positions nucléophiles/électrophiles, déterminer leur ordre d'importance.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





1) Comme nucléophile

classe I



(2 points)

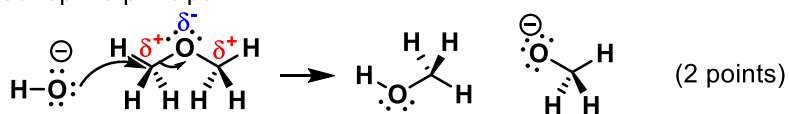
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

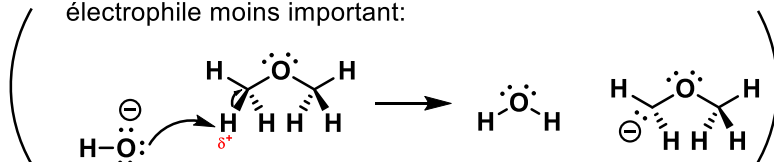
Pas de classe I, II

classe III

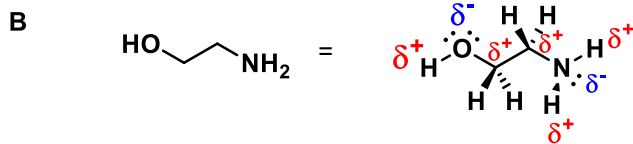
électrophile principal



électrophile moins important:

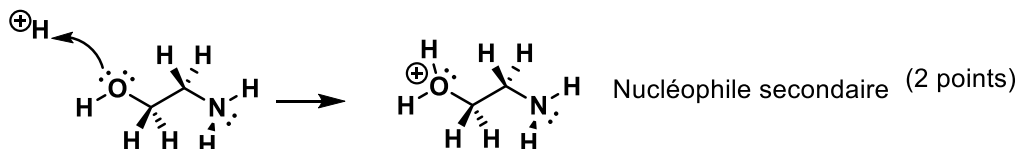
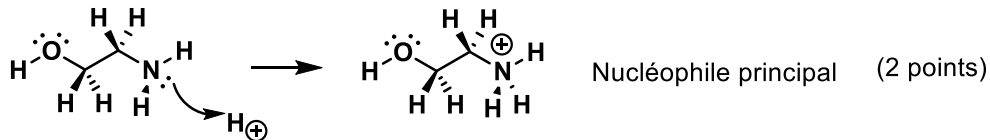


L'attaque sur la liaison C-O est favorisée, car elle est plus polarisée que la liaison C-H ($EN(C) = 2.5$, $EN(O) = 3.5$, $EN(H) = 2.1$, $\Delta EN(C/H) = 0.4$, $\Delta EN(C/O) = 1.0$). De plus, la charge moins se trouve sur un oxygène plus électronégatif après la réaction, qui stabilise mieux les électrons. (1 point)



1) Comme nucléophile

classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif ($EN(\text{O}) = 3.5$, $EN(\text{N}) = 3.0$). 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)

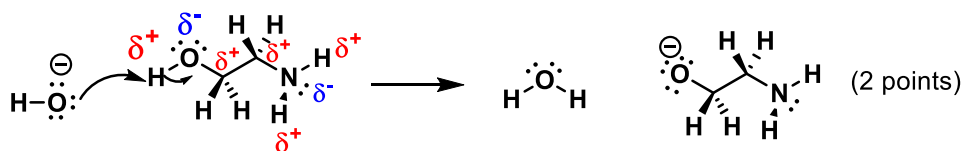
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

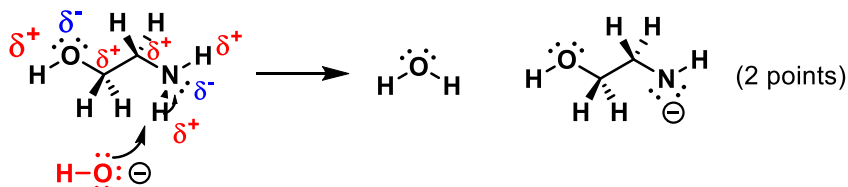
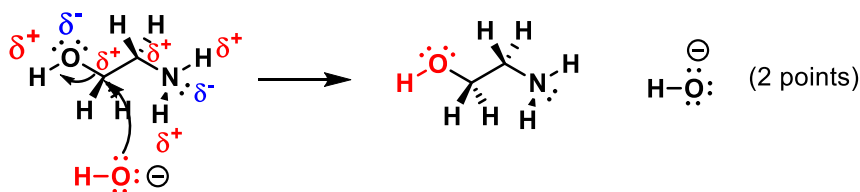
Pas de classe I, II

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

électrophile principale

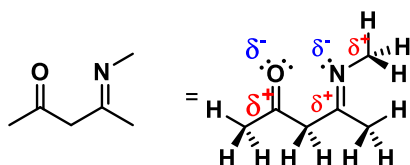


électrophiles secondaires



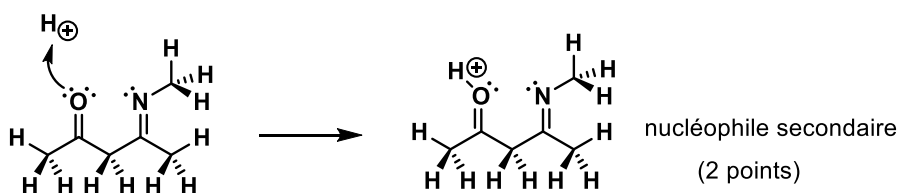
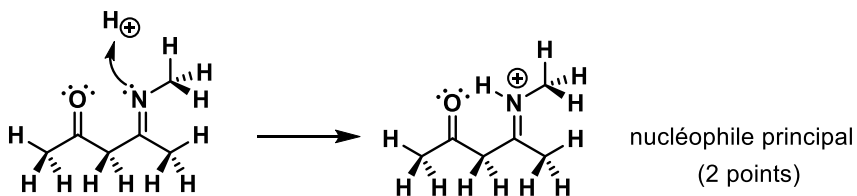
Ces 2 positions sont certainement moins électrophiles et il y a peu de différence de polarisation entre elles. (1 point)
La seconde réaction sur l'azote est probablement moins favorable, car la charge négative se retrouve sur un azote moins électronégatif.

C



1) Comme nucléophile

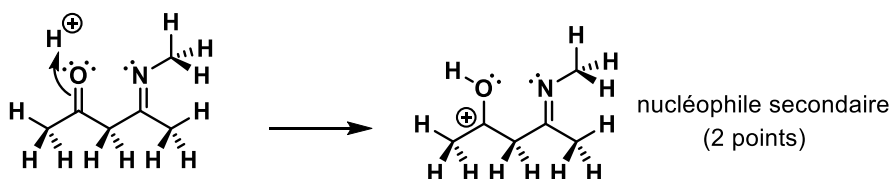
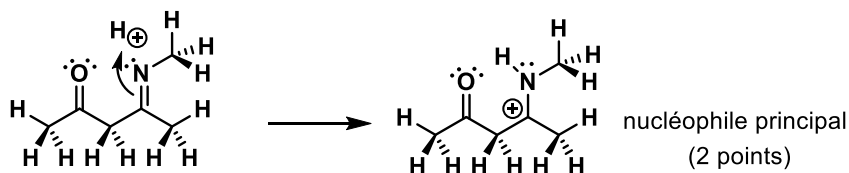
classe I



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)

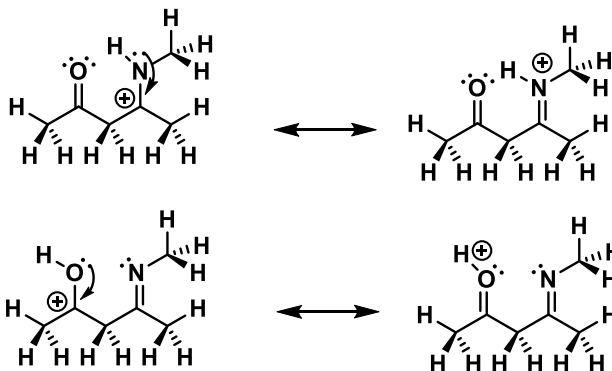
classe II:



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.

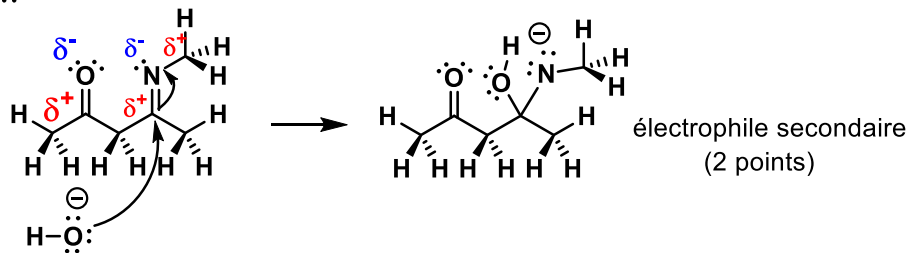
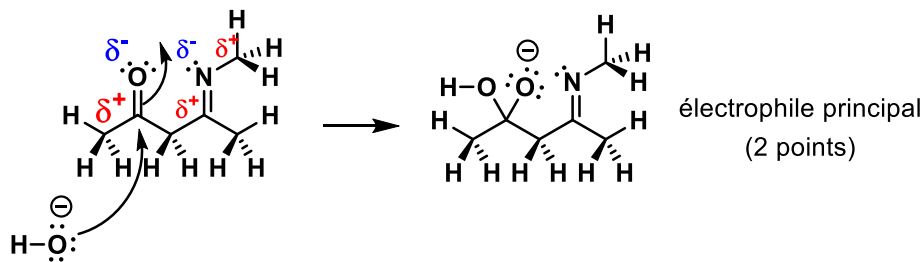
(1 point)



2) Comme électrophile

Pas de classe I

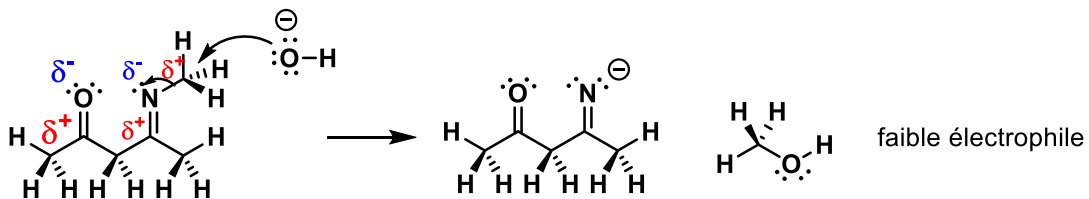
Classe II



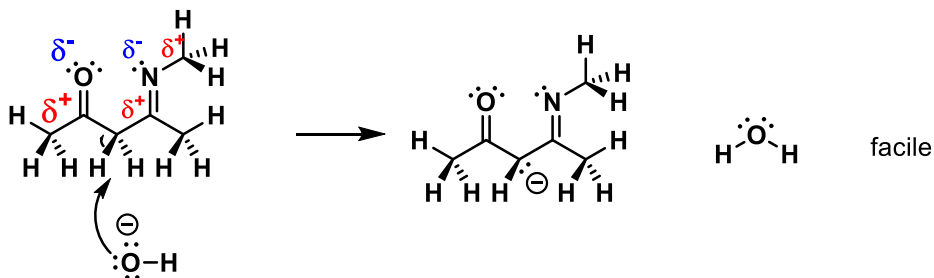
La réaction avec le carbonyl est favorisée à cause de la plus forte polarisation et de la stabilisation de la charge négative sur l'oxygène plus électro-négatif.
(1 point)

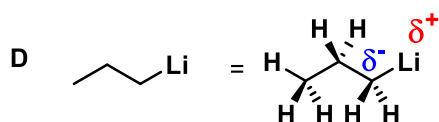
Classe III

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



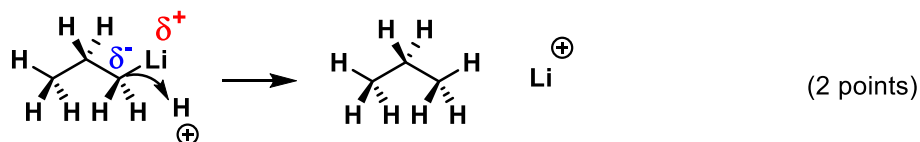
Une des liaisons C-H réagit cependant de façon aisée. Cela ne peut pas être expliqué par l'électronégativité des atomes. La stabilisation de la charge négative est due à la présence de structures de résonances, que nous verrons au chapitre 4.





1) Comme nucléophile

Pas de classes I et II.
classe III

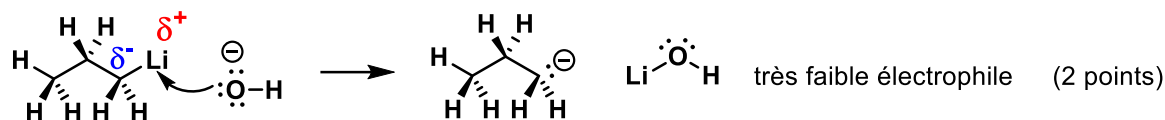


La liaison C-Li très polarisée est un cas rare de nucléophile de classe III.

2) Comme électrophile

Pas de classes I et II

Classe III

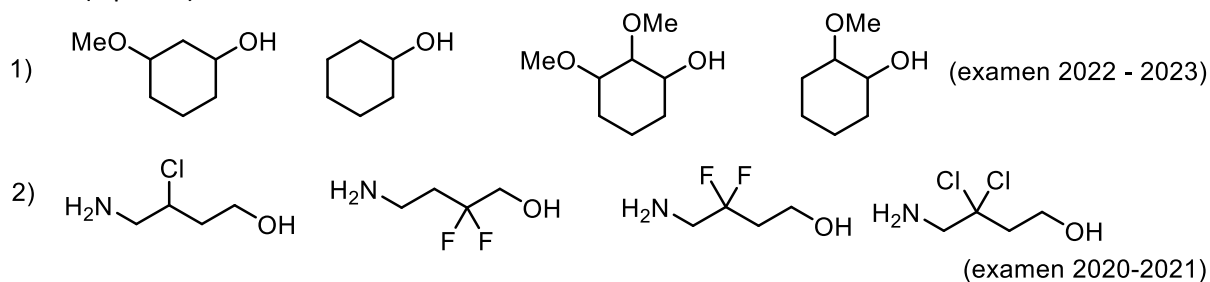


Seule la liaison Li-C est polarisée de manière significative. Cependant, la réaction conduit à une charge négative sur un carbone, beaucoup moins favorable que la situation de départ avec une charge sur l'oxygène plus électro-négatif. De manière générale, le caractère électrophile de cette molécule peut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

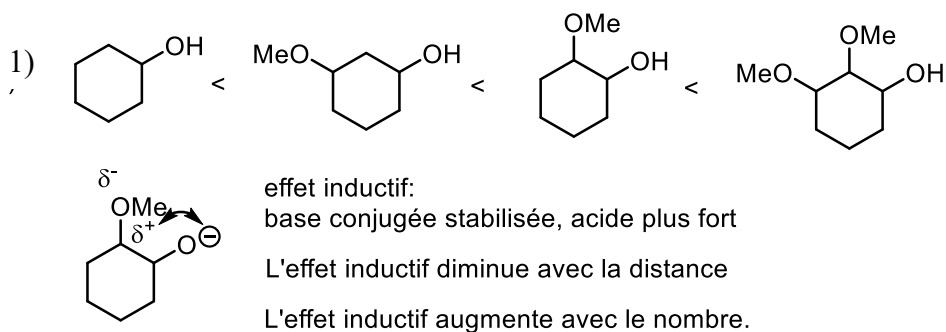
Exercice 3 (12 points)

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 ! Sous commentaire vous trouverez un descriptif plus détaillé comment arriver à la solution, mais celui-ci n'est pas demandé à l'examen.

A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)



Réponses

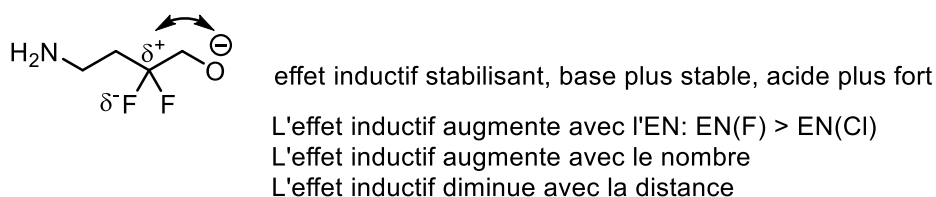
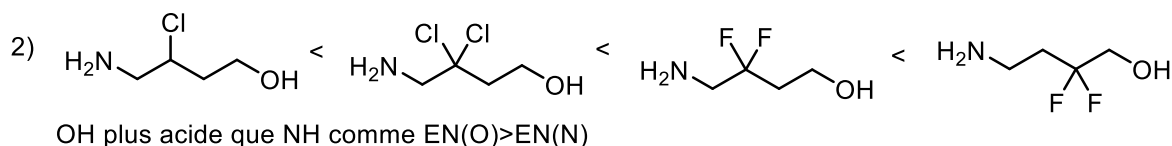


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 points pour l'effet inductif avec le dessin, 1 point pour l'effet de distance, 1 point pour l'effet de nombre]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, car on a uniquement des liaisons C-H et O-H. Comme O est plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre et la position des groupe OMe. Comme ces groupes ne sont pas liés au proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme basique chargée négativement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-O la plus proche du groupe OH. **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge négative aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins déstabilisante. On a ici une interaction plus/moins qui stabilise la base, rendant donc l'acide plus fort.

L'effet inductif diminue avec la distance et augmente avec le nombre d'interactions, conduisant à l'ordre correct : D'abord la molécule sans groupe OMe, ensuite celle avec le OMe plus éloigné, ensuite celle avec le groupe OMe plus proche et finalement celle avec 2 groupes OMe.]



[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]

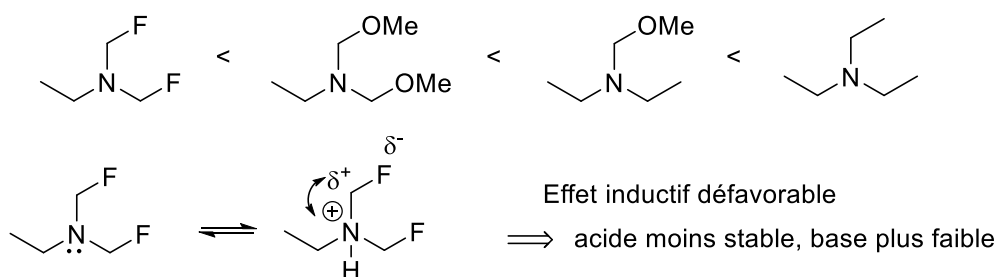
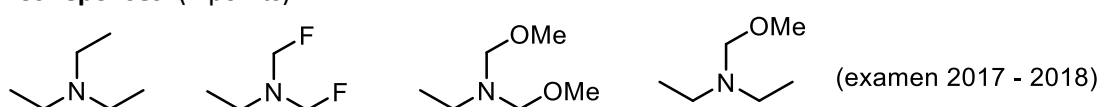
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici on a des liaisons C-H, N-H et O-H. Comme O est le plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre, la position et l'électronégativité des groupe F et Cl. Comme ces groupes ne sont pas liés au

proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme basique chargée négativement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-Cl ou C-F la plus proche du groupe OH. **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge négative aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins déstabilisante. On a ici une interaction plus/moins qui stabilise la base, rendant donc l'acide plus fort.

L'effet inductif diminue avec la distance et augmente avec le nombre d'interactions et l'électronégativité des substituants, conduisant à une plus forte charge partielle. On obtient alors l'ordre indiqué: D'abord la molécule avec un seul atome de chlore moins électronégatif plus éloigné, puis celle avec 2 chlores à la même distance, puis celle avec 2 fluores plus électronégatifs à la même distance, puis celle avec 2 fluores plus proche.]

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

⇒ acide plus stable avec OMe, base plus forte

Effet inductif augmente avec le nombre

⇒ 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]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur N, O et F. Comme N est le moins électronégatif, les électrons sont plus hauts en énergie et plus nucléophiles/basiques. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position basique, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une paire d'électrons sur N.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre et l'électronégativité des groupe CH_3 , OMe et F. Comme ces groupes ne sont pas liés au proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme acide chargée positivement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-F ou C-O la plus proche du N (pas de charge partielle dans le cas de C-C). **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge positive aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins

déstabilisante. On a ici une interaction plus/plus qui déstabilise l'acide, rendant donc la base moins forte.

L'effet inductif augmente avec le nombre d'interactions et l'électronégativité des substituants, conduisant à une plus forte charge partielle. On obtient alors l'ordre indiqué: D'abord la molécule avec 2 groupes F plus électronégatifs, puis celles avec 2 groupes OMe d'électronégativité intermédiaire, puis celle avec un seul groupe OMe et finalement celle avec uniquement des groupes CH₃.]