

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 23 janvier 2025, 9h15 – 12h45- Solutions

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être fermés et déposés 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. Steinauer.
- 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

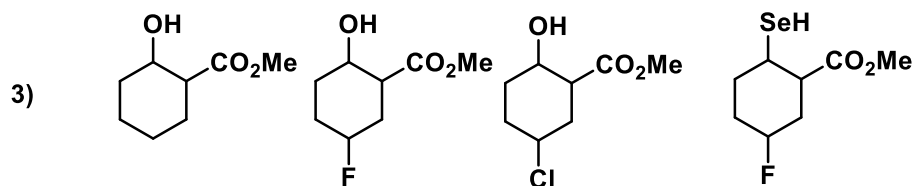
Total :/40

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) $HBrO_3$, $HBrO$

2) $PhCHN_2$, CH_2N_2 , MeO_2CCHN_2

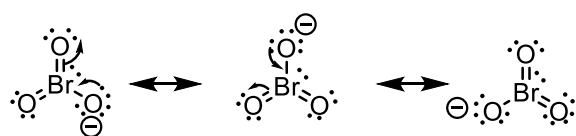


Vos réponses

1) $HBrO < HBrO_3$



Pas de résonance

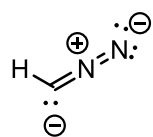


3 structures de résonance

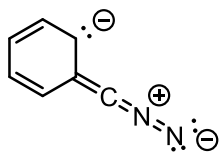
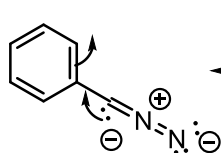
\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

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

2) $\text{CH}_2\text{N}_2 < \text{PhCHN}_2 < \text{MeO}_2\text{CCHN}_2$

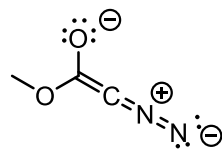
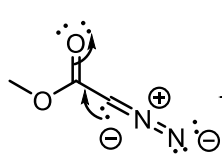


pas de structure de résonance supplémentaire



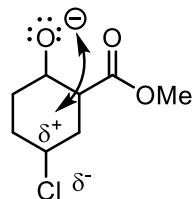
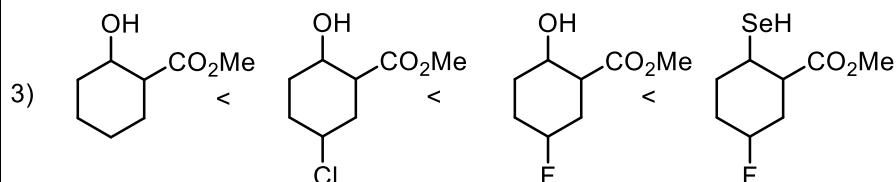
(+ 2 résonance dans le cycle)

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



très bonne structure de résonance avec charge sur O, sans briser aromaticité
Base plus stable, acide plus fort

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonances, 1 point pour la justification. Remarque: les résonances nécessitent une hybridation sp sur le carbone, cependant une géométrie incorrecte n'entraînera pas une perte de points si le reste de la structure est correcte.]



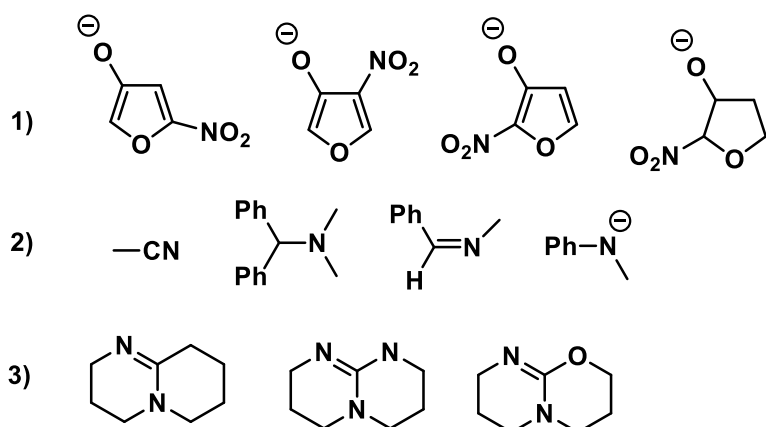
effet inductif stabilisant: base plus stable, acide plus fort

F plus électronégatif que Cl: effet inductif plus fort, base plus stable, acide plus fort

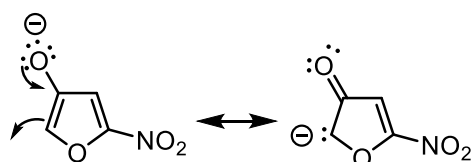
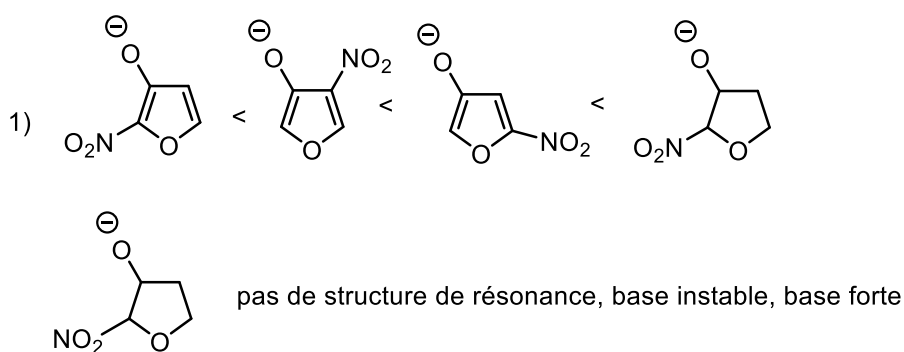
Taille des atomes: $\text{Se} > \text{O}$, base plus stable (électrons sur grand atome)
acide plus fort

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

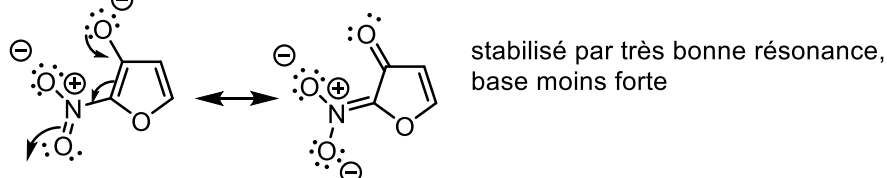
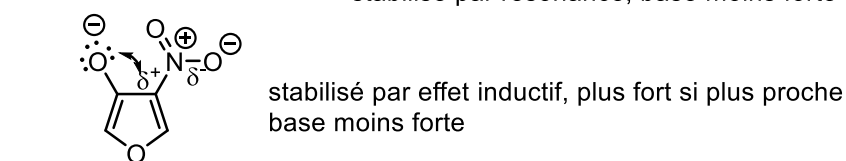
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



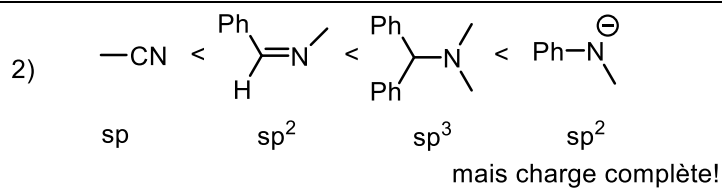
Vos réponses



stabilisé par résonance, base moins forte



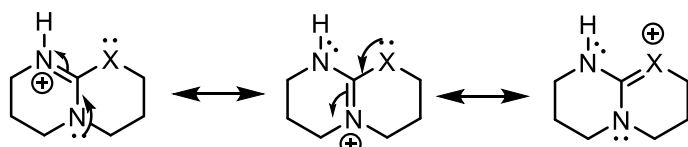
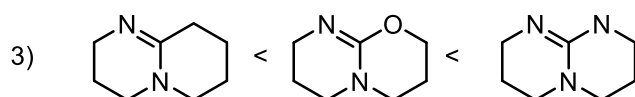
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 2 points pour les résonances]



Effet de charge: la molécule avec une charge complète est plus basique (effet dominant)

Effet d'hybridisation: électrons mieux stabilisés quand plus de s, donc base moins forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour l'hybridisation avec justification, 1.5 point pour la charge avec justification]



avec un hétéroatome: une structure de résonance en plus
sur l'acide, acide plus stable, base plus forte

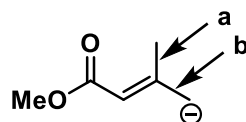
La résonance avec la charge + sur l'azote moins électronégatif
est plus stable, donc la base plus forte

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

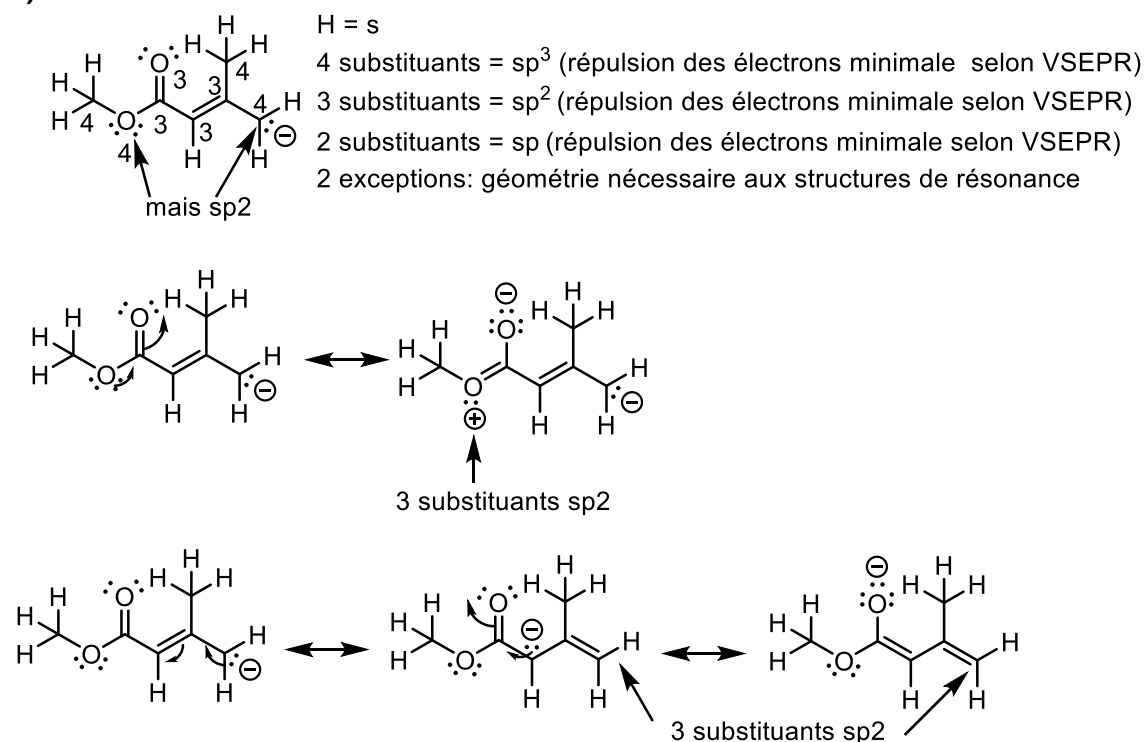
Exercice 2 (16 points)

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, justifier la/les sur la base de structures de résonance. (5 points)
- 2) Dessiner les interactions liantes entre les orbitales atomiques, sans diagramme d'énergie. Ajouter les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Considérer les liaisons C-C **a** et **b**: Laquelle est la plus longue? Justifier votre choix en utilisant un diagramme d'orbitale incluant les structures et les énergies des orbitales pour au moins une interaction orbitale secondaire. (4 points)
- 4) On remplace maintenant la charge négative par une charge positive sur le carbone, sans changer son emplacement. Quelle liaison entre **a** et **b** est maintenant la plus longue? Si l'interaction orbitale secondaire change, dessiner le nouveau diagramme d'orbitales incluant les structures et les énergies des orbitales (4 points)

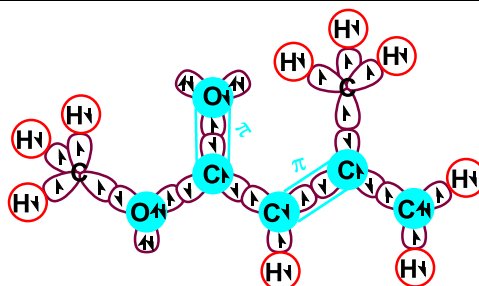


1)



[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, une structure de résonance est suffisante comme justification.]

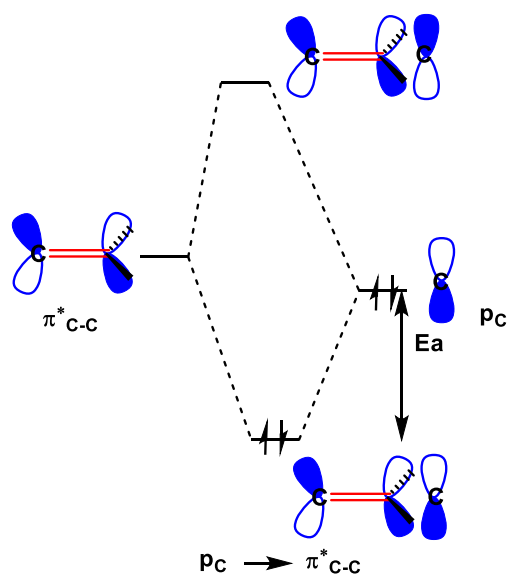
2)



[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 orbitale secondaire pour la liaison b

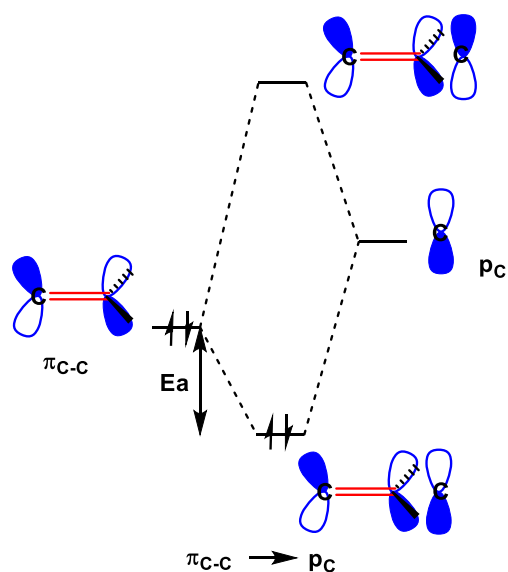


L'interaction orbitale secondaire entre p_C et π^*_{C-C} (identifiable à partir de la structure de résonance dessinée en partie 1) renforce la liaison b avec une liaison π partielle, et elle est donc plus courte.

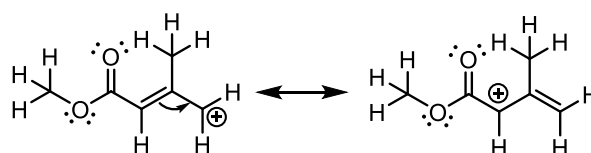
[Barème: 2 points pour la structure des orbitales et interactions, 1 points pour les énergies correctes. 1 point pour la justification.]

4)

interaction orbitale secondaire pour la liaison b



L'interaction orbitale secondaire change effectivement et se trouve entre la liaison π_{C-C} et p_C . Les orbitales concernées peuvent être obtenues de nouveau à partir de la structure de résonance ci-dessous. A nouveau, cette interaction renforce la liaison b avec une liaison π partielle, et elle reste donc plus courte.



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