

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 :

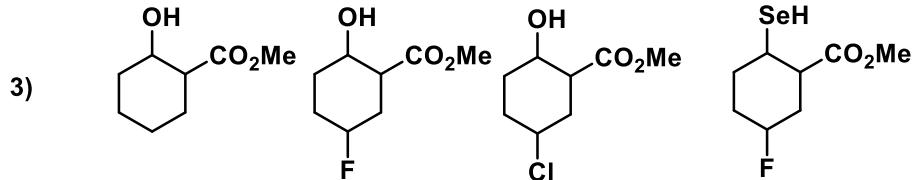
Ex N°1 :/24

Ex N°2 :/16

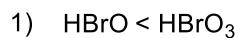
Total :/40

Exercice 1 (24 points)

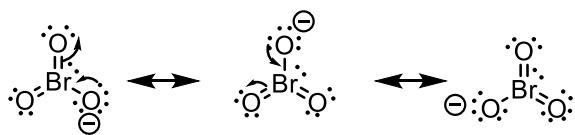
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Vos réponses



Pas de résonance

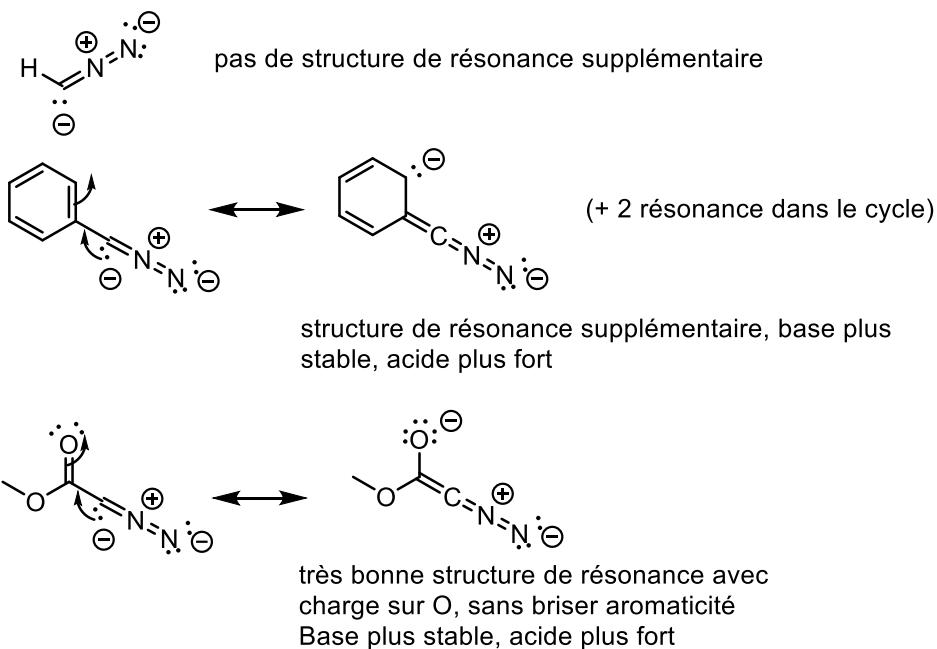


3 structures de résonance

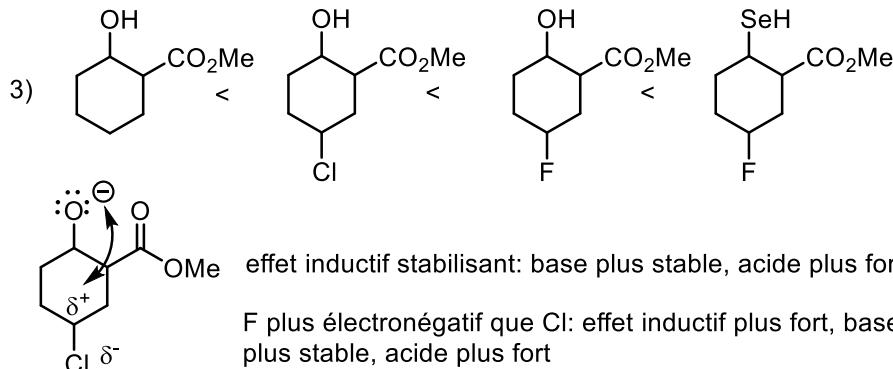
\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

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

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



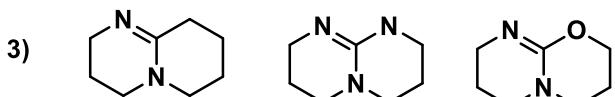
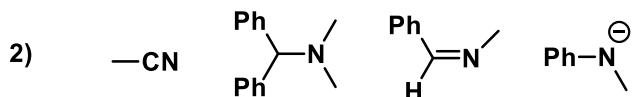
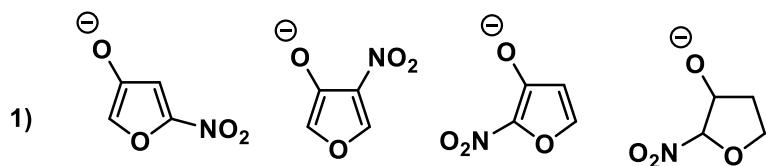
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonances, 1 point pour la justification. Remarque: les résonances nécessitent une hybridisation sp sur le carbone, cependant une géométrie incorrecte n'entrainera pas une perte de points si le reste de la structure est correcte.]



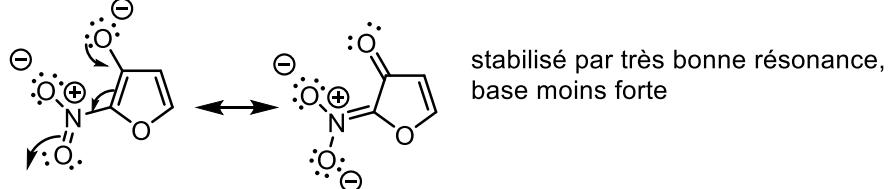
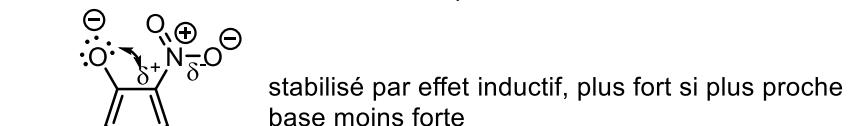
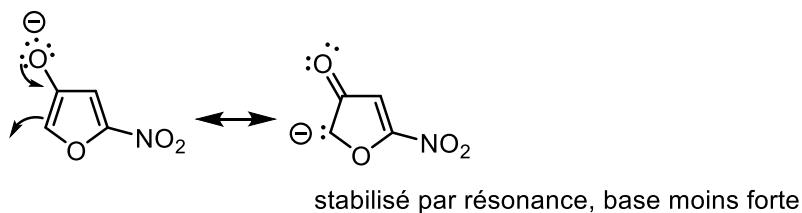
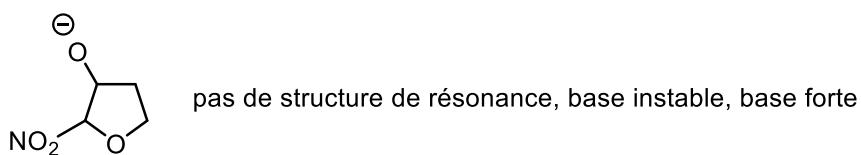
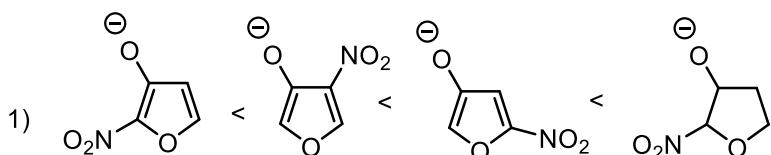
Taille des atomes: Se > O, base plus stable (électrons sur grand atome)
acide plus fort

[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]

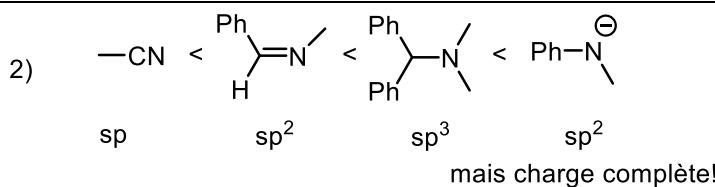
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Vos réponses



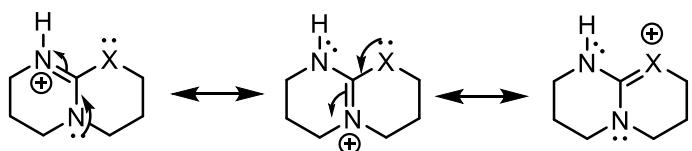
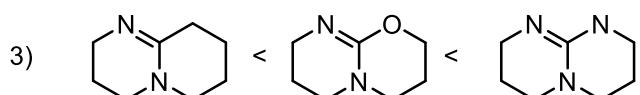
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet inductif, 2 points pour les résonances]



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

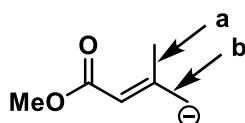
La résonance avec la charge + sur l'azote moins électronégatif est plus stable, donc la base plus forte

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

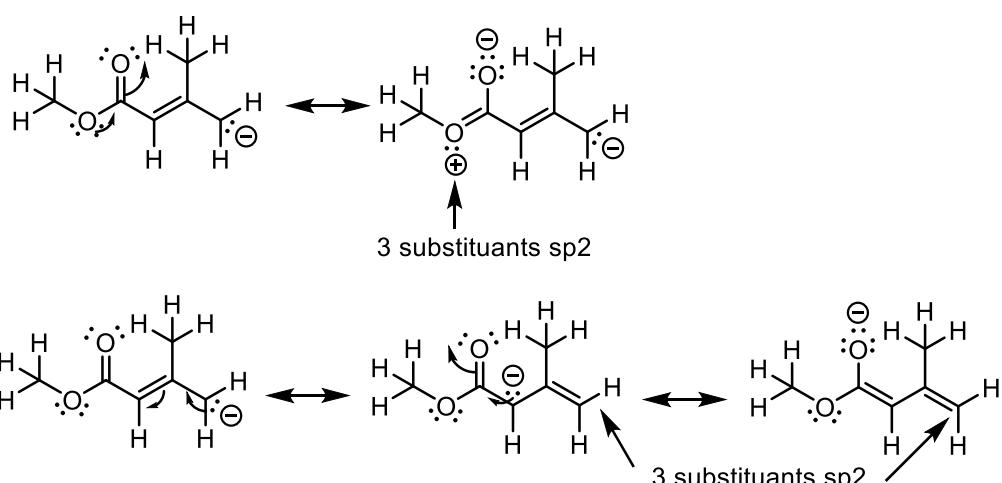
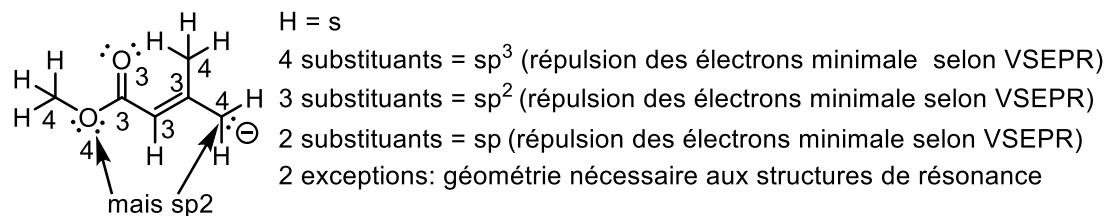
Exercice 2 (16 points)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)
- Dessiner les interactions liantes entre les orbitales atomiques, sans diagramme d'énergie. Ajouter les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 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 orbitalaire secondaire. (4 points)
- 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 orbitalaire secondaire change, dessiner le nouveau diagramme d'orbitales incluant les structures et les énergies des orbitales (4 points)

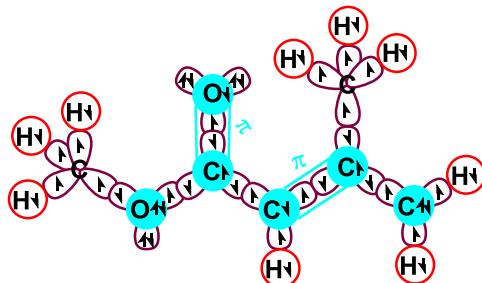


1)



[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.]

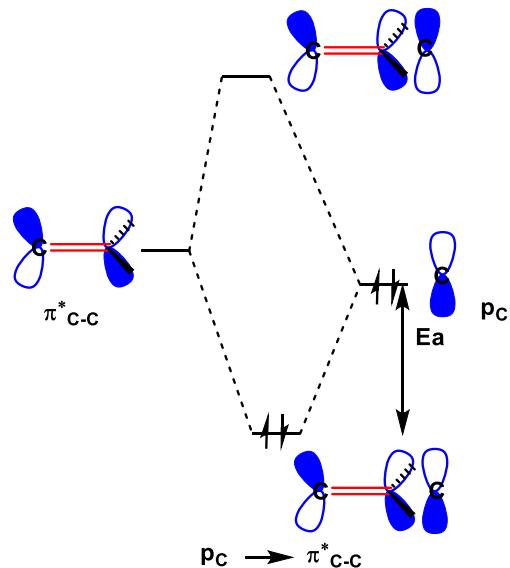
2)



[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 orbitalaire secondaire pour la liaison b

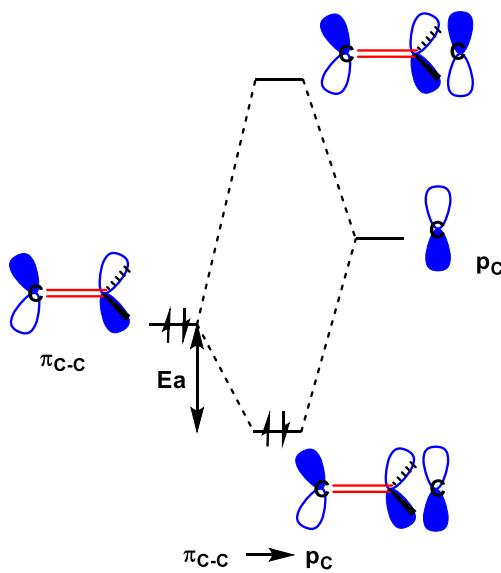


L'interaction orbitalaire secondaire entre p_C et π^*_{C-C} (identifiable à partir de la structure de résonance dessinée en partie 1) renforce la liaison b avec une liaison π partielle, et elle est donc plus courte.

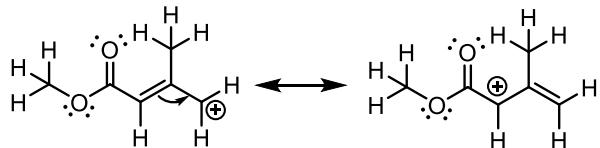
[Barème: 2 points pour la structure des orbitales et interactions, 1 points pour les énergies correctes. 1 point pour la justification.]

4)

interaction orbitalaire secondaire pour la liaison b



L'interaction orbitalaire 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.]