

## Chimie Générale Avancée I-Partie Organique

### Mercredi 20 janvier 2021, 16h15 – 19h15- Solutions

#### Conditions d'examen

- Le port d'un masque couvrant la bouche et le nez est obligatoire durant toute la durée de l'examen.
- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre pupitre avec vos affaires personnelles.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables et les smart phones 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. Corminboeuf.
- Durée de l'examen : 3h00 (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

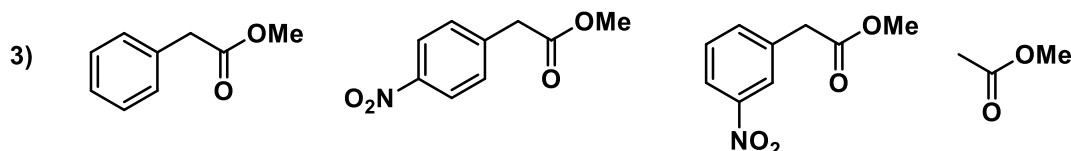
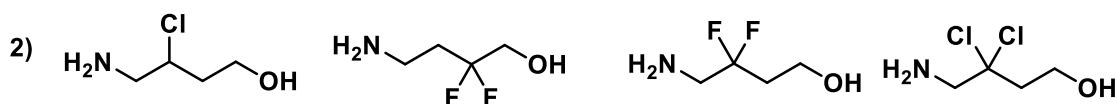
Ex N°2 : ...../16

**Total** : ...../40

## Exercice 1 (24 points)

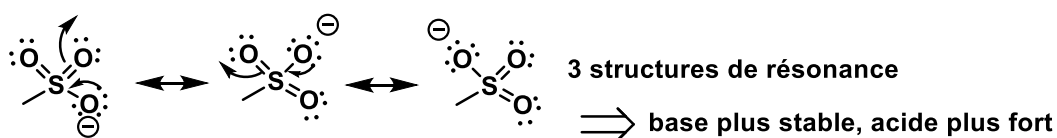
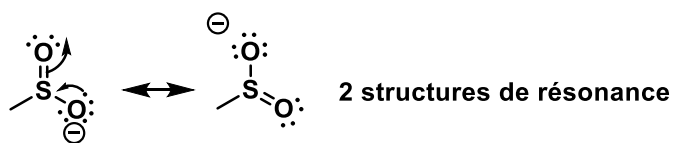
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante ( $pK_A$  décroissant).  
**Justifiez vos réponses.** (12 points)

1)  $CH_3SO_2H$ ,  $CH_3SO_3H$

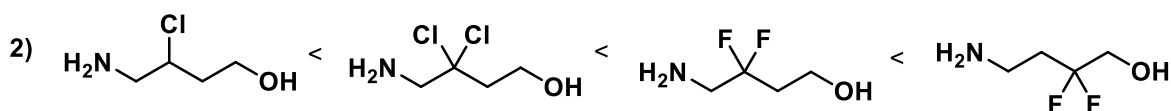


### Vos réponses

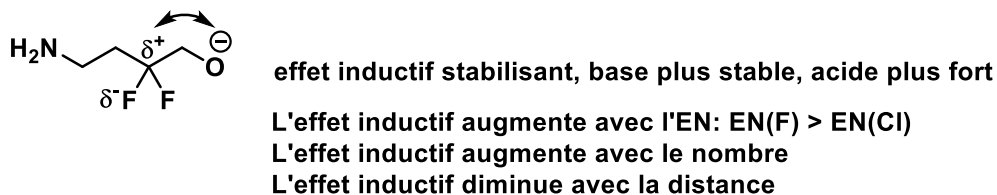
1)  $CH_3SO_2H < CH_3SO_3H$



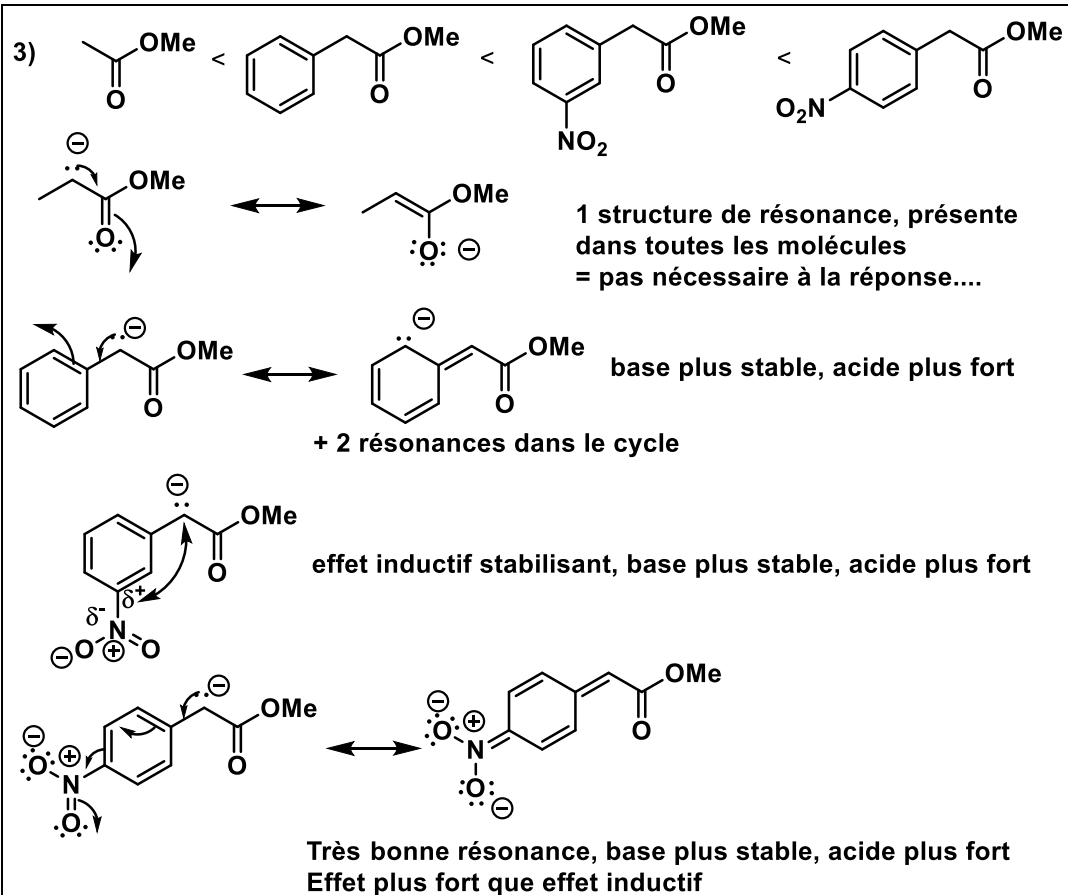
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]



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

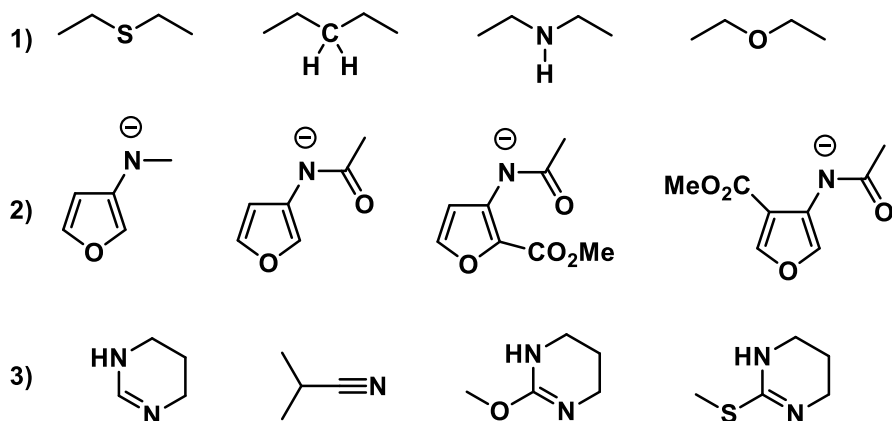


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif et 0.5 point pour la justification, 0.5 point pour chaque autre effet, Remarque: déprotonation sur l'azote, mais raisonnement correct sinon 2/4]

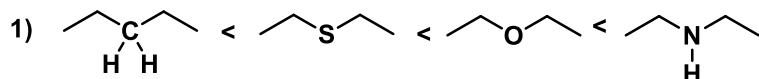


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le benzène, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro]

B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante ( $pK_{AH}$  croissant).  
**Justifiez vos réponses.** (8 points)



**Vos réponses**

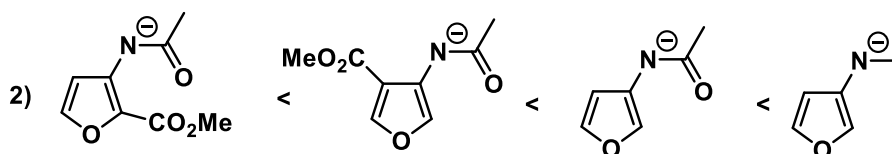


Pas de paire d'électrons sur C! (Liaison C-C/C-H très peu basique.)

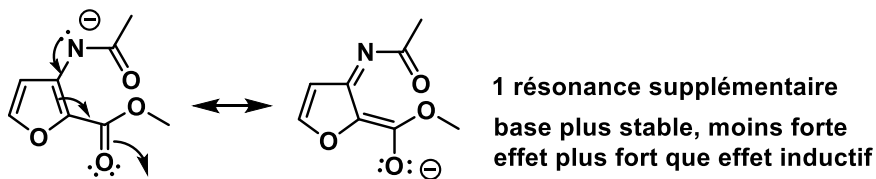
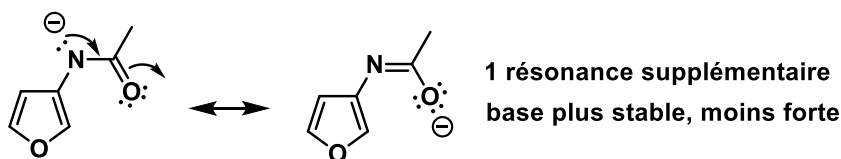
Taille des atomes:  $S > O$ , N: paire d'électrons stabilisée, moins basique  
 Domine sur l'électronégativité

Electronégativité:  $O > N$ , électrons plus stabilisés sur O, moins basique

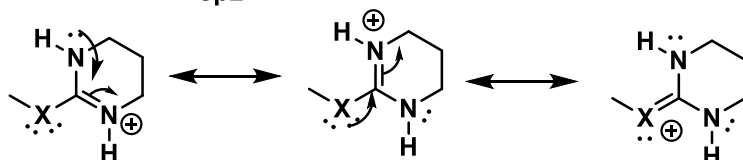
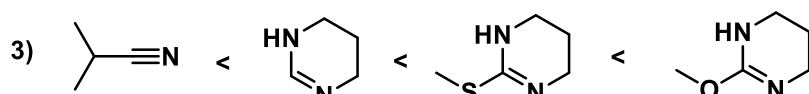
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le carbone, 1 point pour la taille, 1 point pour l'électronégativité]



La charge peut se délocaliser dans le cycle pour toutes les molécules, pas utile pour la réponse!



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance de l'amide, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance de l'ester]



une structure de résonance de plus avec X: acide plus stable, base plus forte

Pour X = S, structure de résonance moins bonne, car S trop gros par rapport à C  
 Acide moins stable qu'avec O, base moins forte

Remarque: l'autre N n'est pas protoné, car il n'y aurait pas de structures de résonance

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'hybridation, 1 point pour la résonance, 1 point pour l'effet de taille des atomes]

## Exercice 2 (16 points)

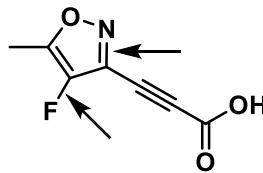
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

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. Indication: L'atome de fluore n'est pas une exception à VSEPR. (4 points)

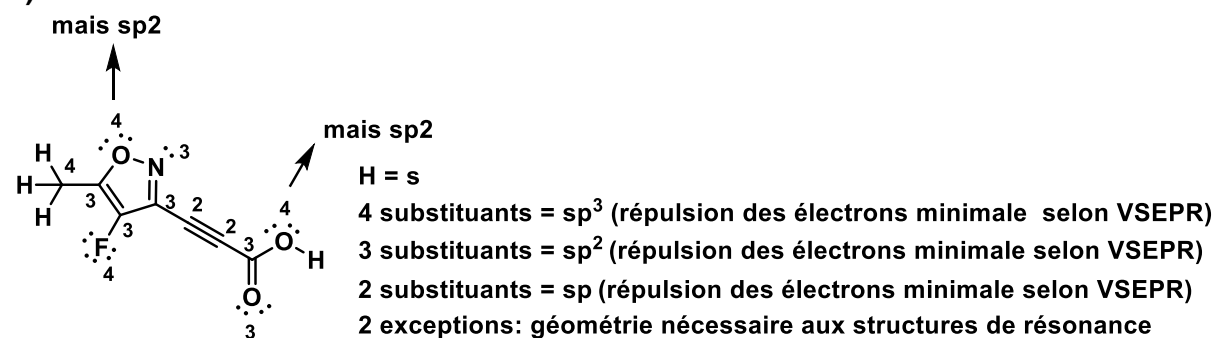
2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (4 points)

3) Pour la double liaison C=N et la liaison simple C-F indiquées par des flèches, construisez un diagramme complet d'orbitales incluant les orbitales atomiques, les interactions orbitales, les orbitales moléculaires ainsi que les énergies relatives. Dessinez les orbitales dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). (5 points)

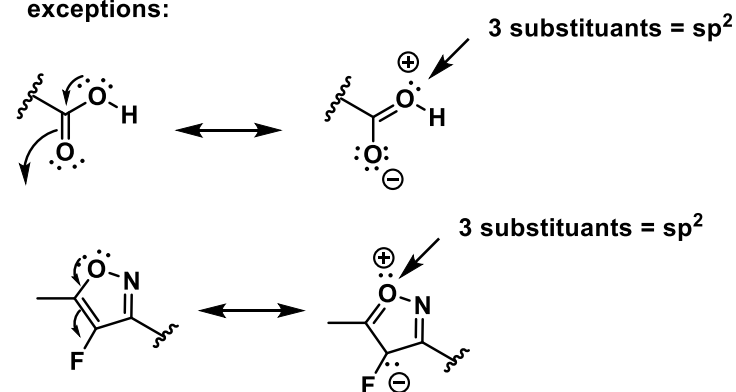
4) Le fait que l'atome de fluore ne soit pas une exception est surprenant. Essayez de donner une justification basée sur un diagramme d'orbitales pour les interactions secondaires entre orbitales. (3 points)



1)



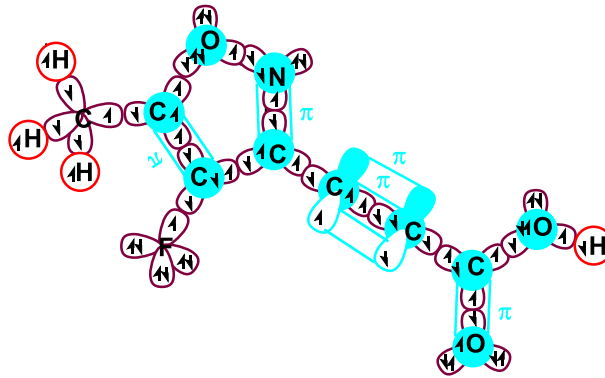
exceptions:



D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

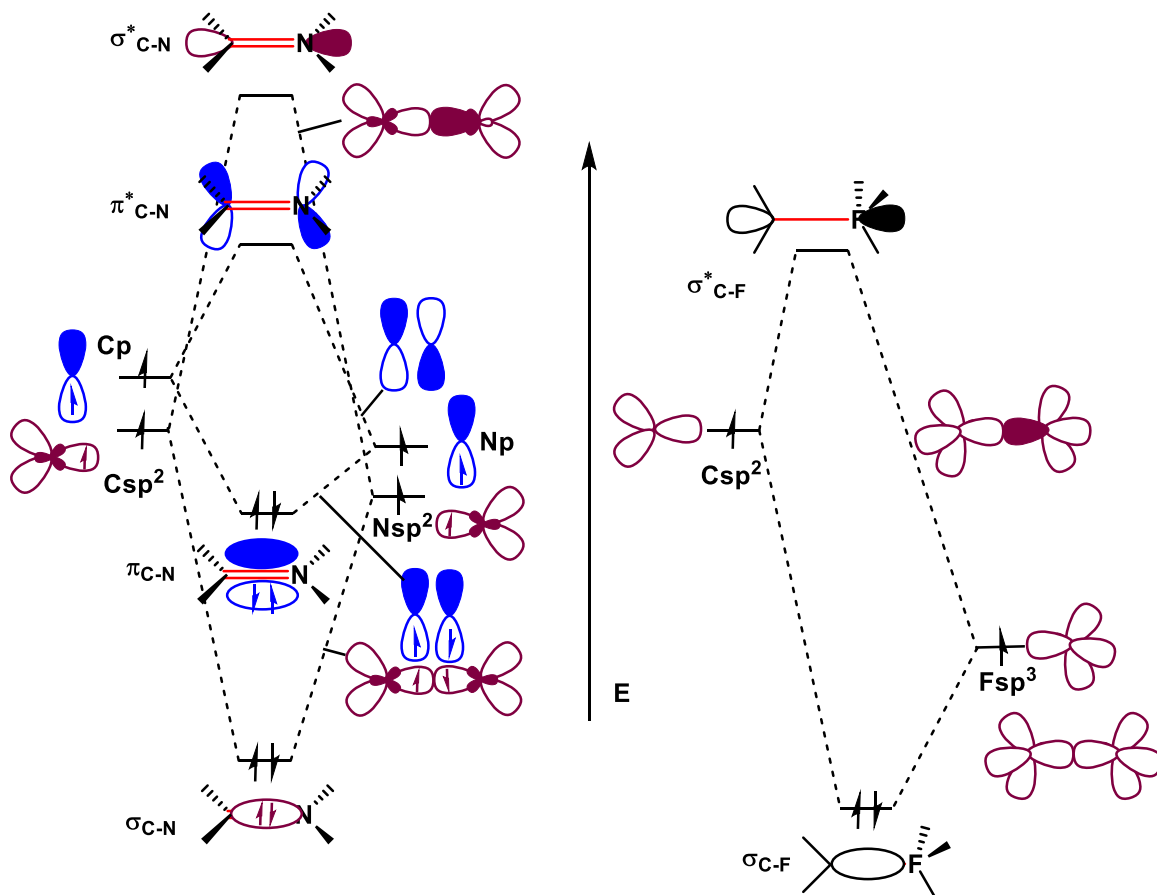
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

2)



[Barème: 3 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)

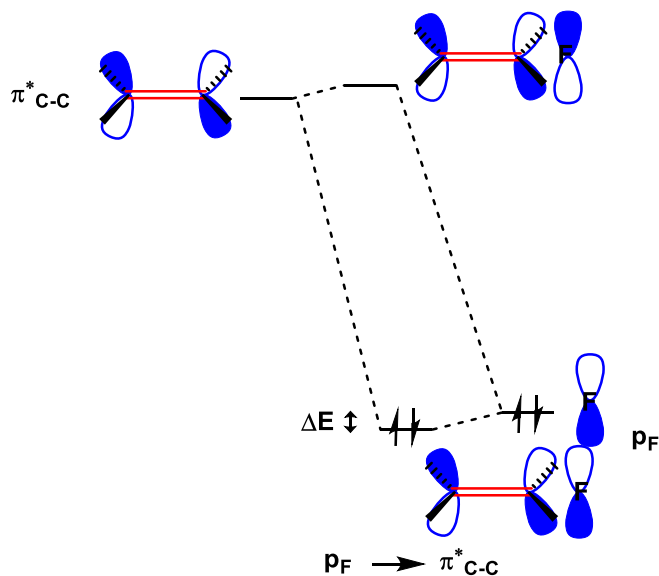


énergies orbitales:  $Cp > Csp_2 > Np > Nsp_2 > Fsp_3$

"split":  $\sigma_{C-N} > \sigma_{C-F} > \pi_{C-N}$

[Barème: 3 points pour la formation des orbitales moléculaires, 2 points pour les énergies correctes]

4)



On s'attend à avoir une résonance/une interaction secondaire orbitale  $p_F$  vers  $\pi^*_{C-C}$  qui n'est possible que avec une hybridation  $sp_2$ . Cependant, comme F est très électronégatif, la différence d'énergie entre  $p_F$  et  $\pi^*_{C-C}$  est très grosse, et le gain d'énergie  $\Delta E$  donc très petit. Celui-ci ne suffit pas à compenser le coût d'énergie pour passer de  $sp_3$  à  $sp_2$ .

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