

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://lcso.epfl.ch>

Chimie Générale Avancée I-Partie Organique

Jeudi 27 janvier 2022, 8h15 – 11h15- 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, 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. 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

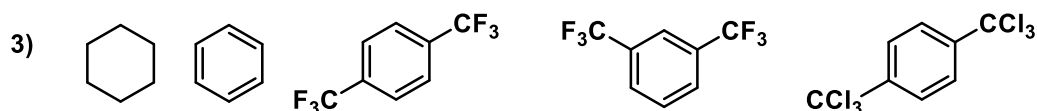
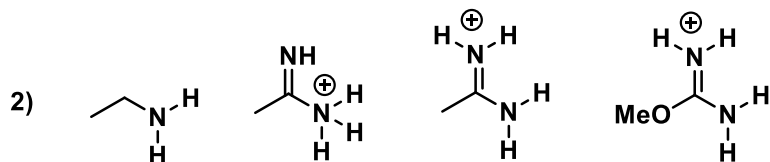
Ex N°2 :/16

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)

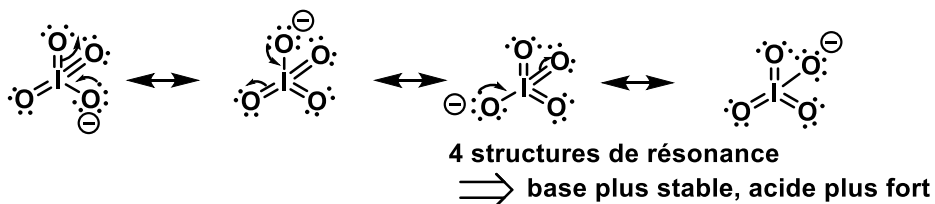
1) HIO_2 , HIO_4



Vos réponses

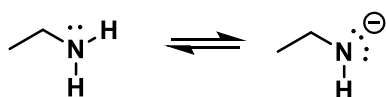
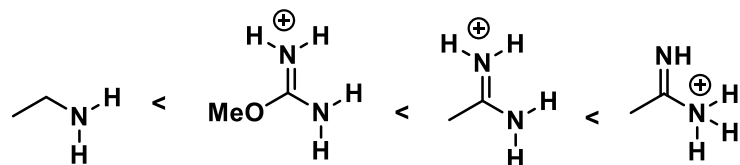
1) $HIO_2 < HIO_4$

On considère les bases conjuguées

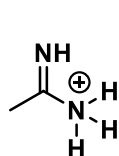


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]

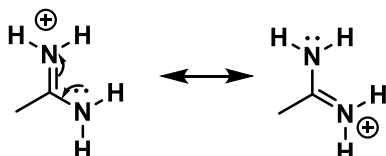
2)



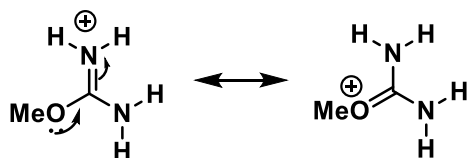
seule base conjuguée chargée négativement
pas de résonance
base moins stable, acide moins fort



pas de structure de résonance
acide instable, acide fort

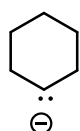
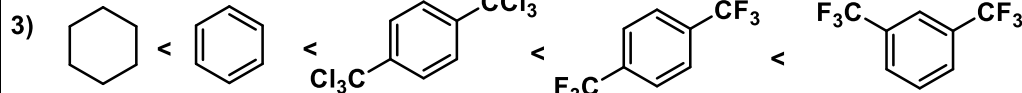


Structure de résonance identique,
Acide stable, acide moins fort

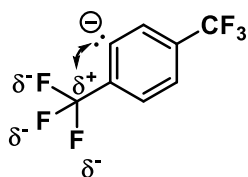


Structure de résonance supplémentaire
Acide plus stable, moins fort

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

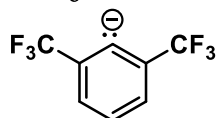


carbon sp³, moins stable que sp²
base moins stable, acide plus faible



Effet inductif stabilisant,
base plus stable acide plus fort

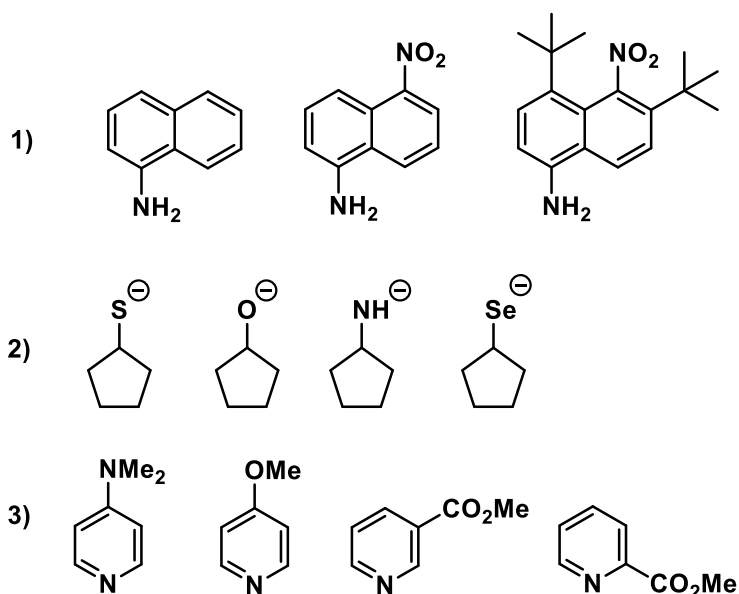
Comme EN(Cl) < EN(F), l'effet est plus fort pour F



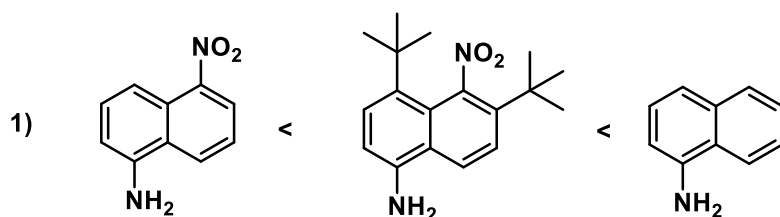
L'effet diminue avec la distance, donc l'effet est maximal
quand les groupes CF₃ sont rapprochés

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'hybridation avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec dessin, 1 point pour les effets d'EN et de distance]

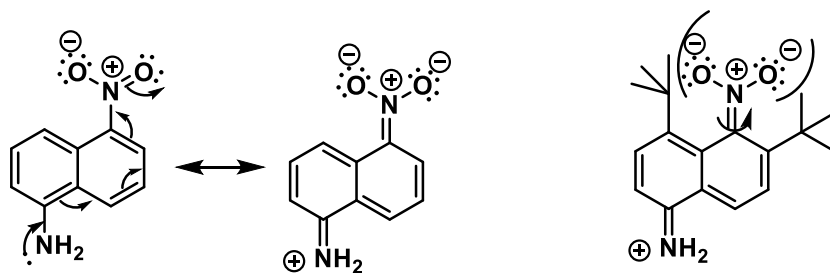
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



Vos réponses



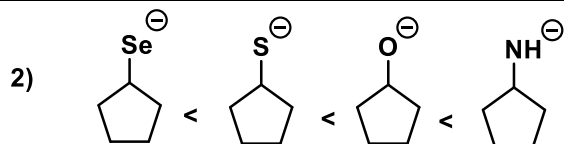
Pas de possibilité de structure de résonance sur la forme protonée,
il faut donc considérer la forme neutre



Structure de résonance supplémentaire
Base plus stable, base moins forte

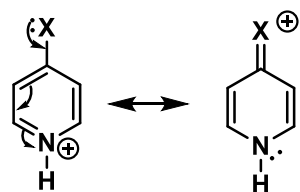
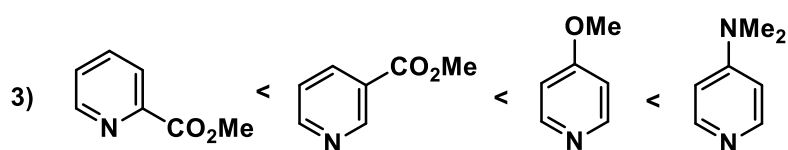
Structure de résonance moins stable,
car la structure planaire est défavorisée.
Base moins stable, base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour la résonance dessin + justification, 1 point pour l'effet stérique]

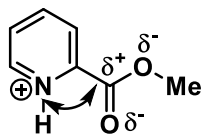


Taille des atomes: $\text{Se} > \text{S} > \text{O}, \text{N}$
 Charge mieux stabilisée sur plus grand atome
 Base plus stable, moins basique
 Electronegativité: $\text{EN}(\text{O}) > \text{EN}(\text{N})$
 Charge mieux stabilisée sur atome électronégatif
 Base plus stable, moins basique

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour la taille des atomes avec justification, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification]



Acide stabilisé par résonance
 base plus forte
 Résonance meilleure pour $\text{X} = \text{NMe}_2$
 car la charge positive est sur N,
 moins électronégatif que O



Effet inductif déstabilisant
 Acide moins stable, base moins forte
 L'effet est plus fort quand l'ester est plus proche

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

Exercice 2 (16 points)

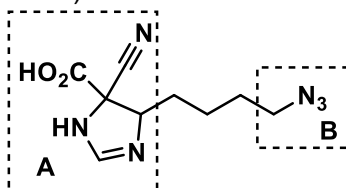
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

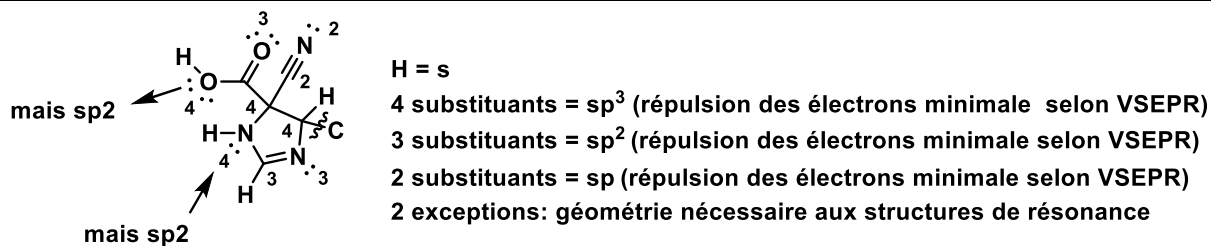
- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes inclus dans la partie A encadrée et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la partie A encadrée de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Pour la triple liaison CN, construisez un diagramme d'énergie des orbitales incluant les paires d'électrons sur les atomes (si il y en a). Il n'est **pas nécessaire** de redessiner la structure des orbitales et les interactions orbitalaires. Indiquer sur votre diagramme où se trouve la HOMO et la LUMO. (3 points)
- 4) Justifier une exception au modèle VSEPR de votre choix à l'aide d'interactions orbitalaires secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitalaires. (3 points)

Uniquement pour la partie B encadrée de la molécule:

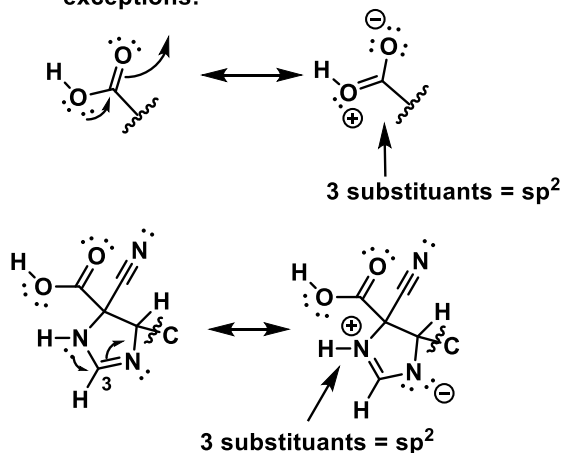
- 5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)

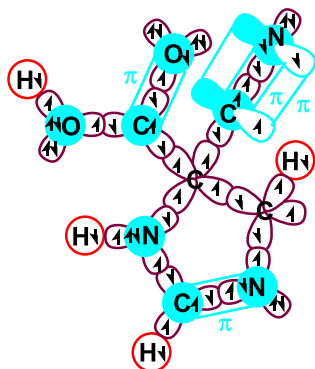


exceptions:



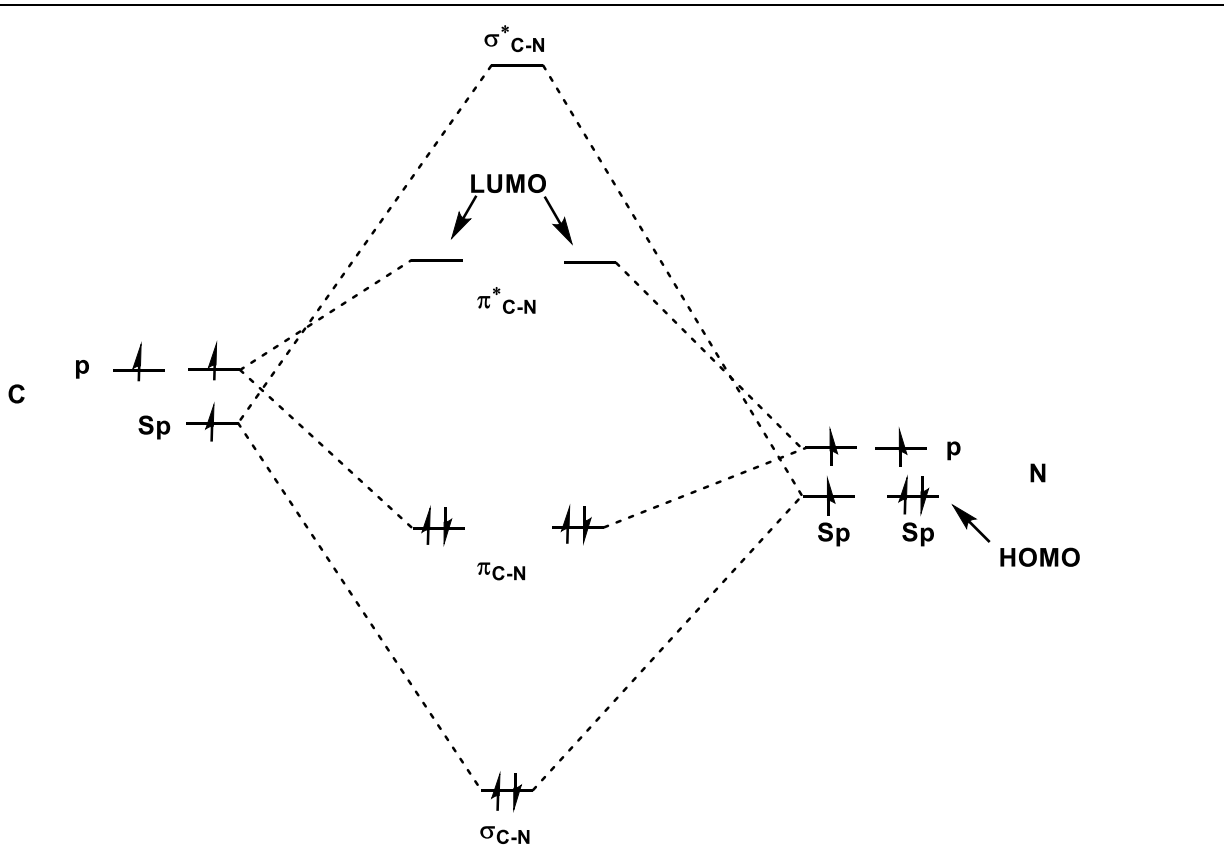
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

2)



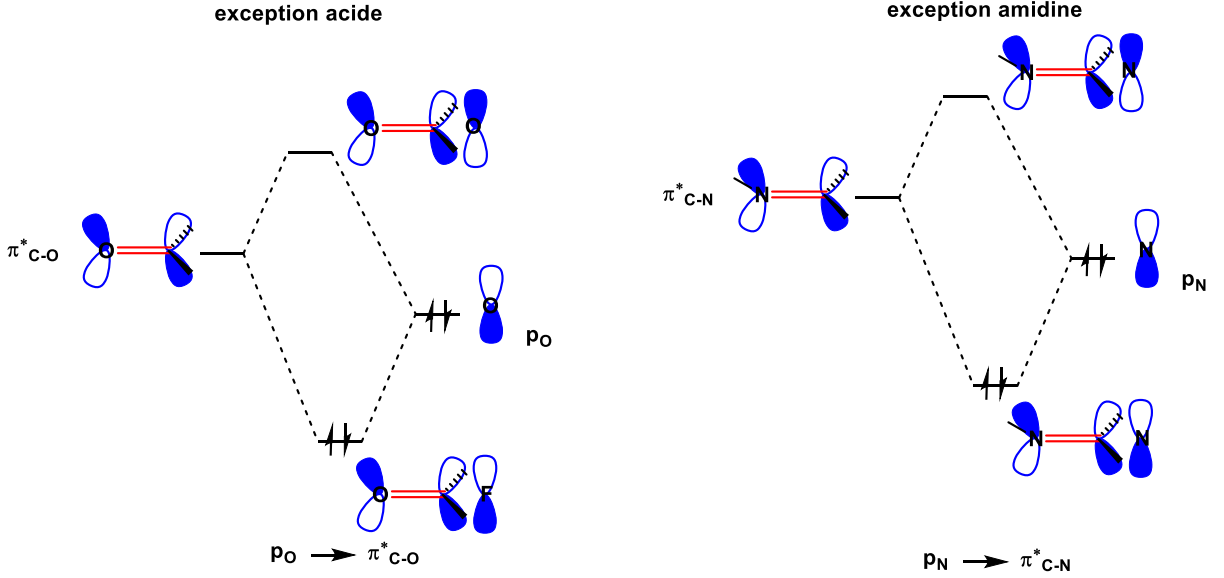
[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



[Barème: 2 points pour le diagramme des orbitales, 1 point pour l'identification de l'HOMO et de la LUMO]

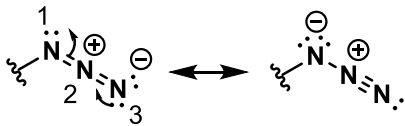
4)



La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp2, pas sp3

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

5)



La liaison entre les azotes 2 et 3 est plus courte, car:

Dans les structures de résonances:

N1-N2 est soit simple soit double

N2-N3 est soit double soit triple

[Barème: 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la longueur de liaison avec justification]