

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 26 janvier 2023, 9h15 – 12h45- Solutions

Conditions d'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. Schwaller.
- 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 :

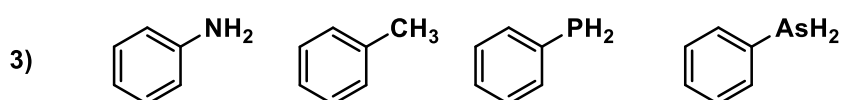
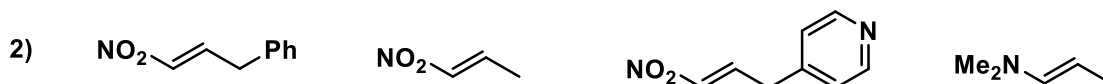
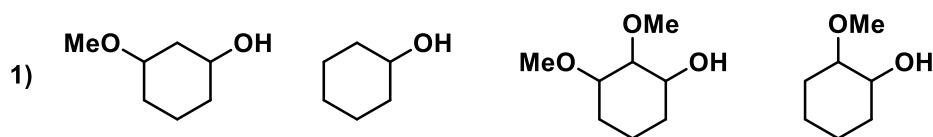
Ex N°1 :/24

Ex N°2 :/16

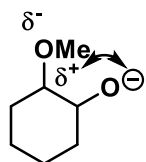
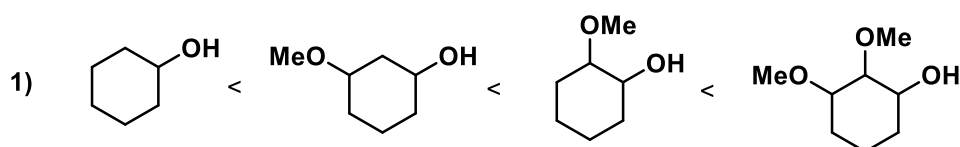
Total :/40

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

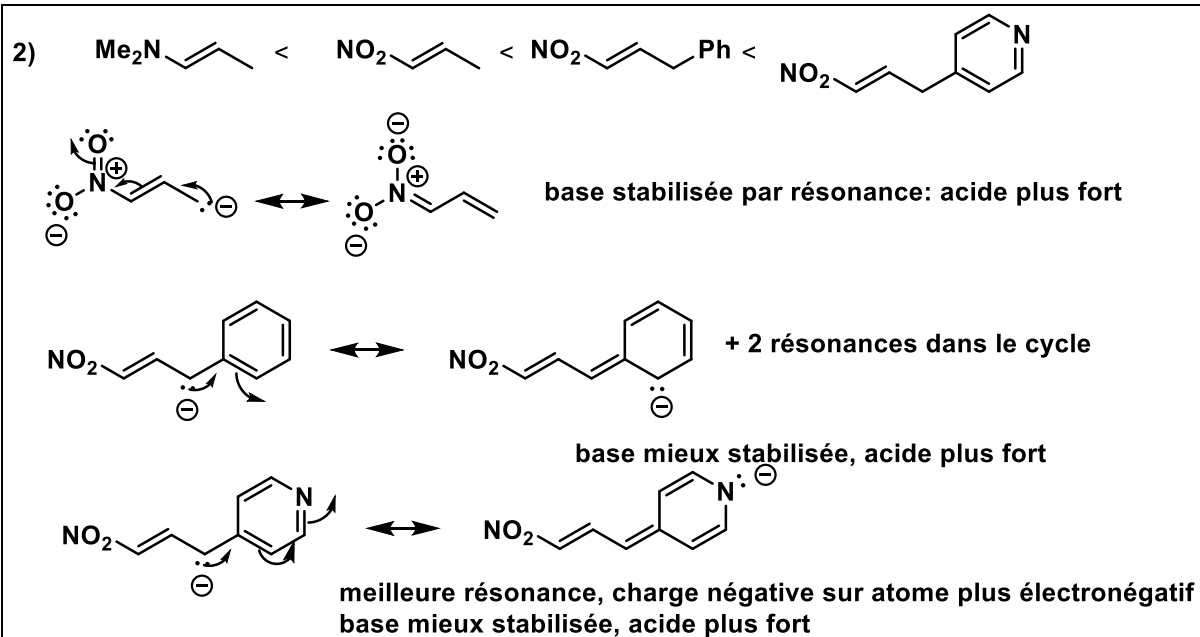


effet inductif:
base conjuguée stabilisée, acide plus fort

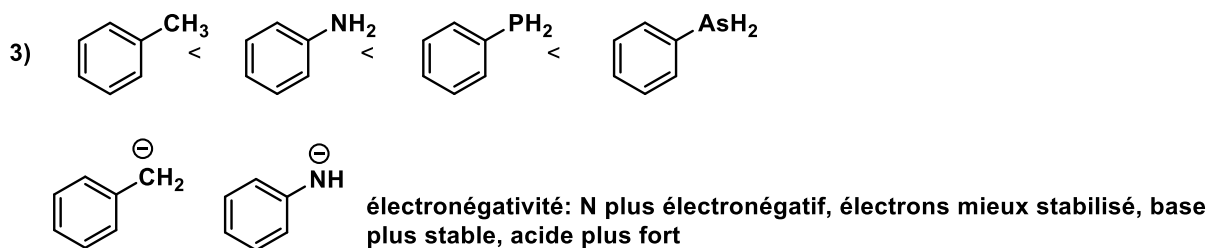
L'effet inductif diminue avec la distance

L'effet inductif augmente avec le nombre.

[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]



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour chaque résonance avec justification]

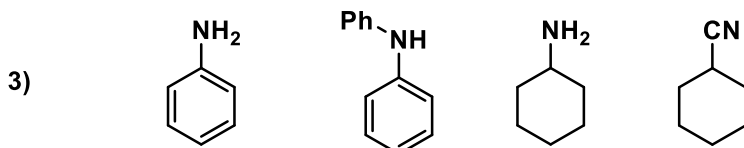
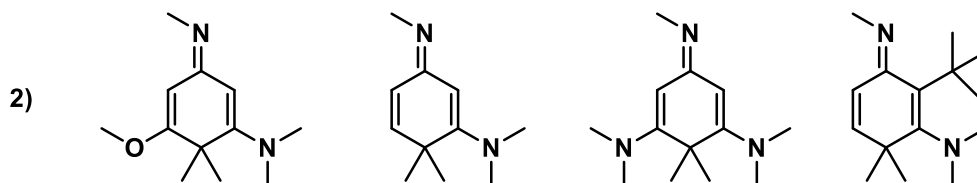


Taille des atomes: $\text{N} < \text{P} < \text{As}$ Les gros atomes stabilisent mieux les charges négatives, base plus stable, acide plus fort

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

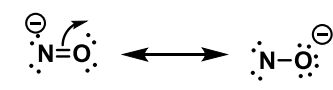
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

1) NO_2^- , NO_3^- , NO^-

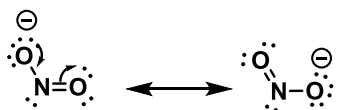


Vos réponses

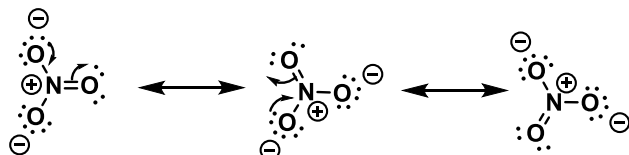
1) $NO_3^- < NO_2^- < NO^-$



1 structure supplémentaire de résonance pas très bonne (octet pas atteint sur N)

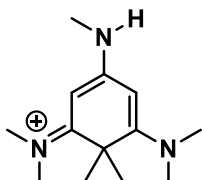
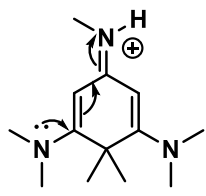
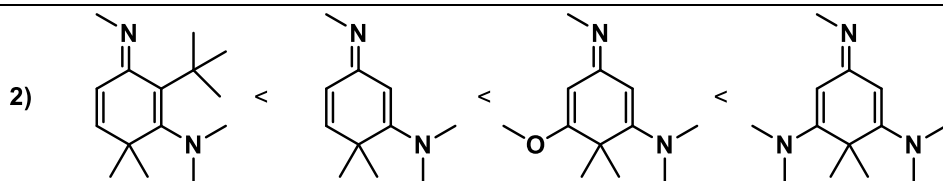


1 structure supplémentaire de résonance identique base plus stable, moins forte

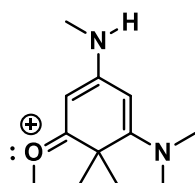
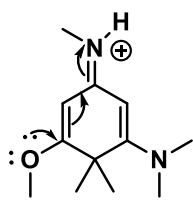


2 structures supplémentaires de résonance identiques base plus stable, moins forte

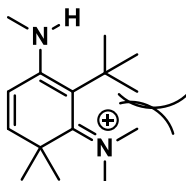
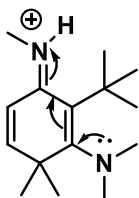
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]



acide stabilisé par résonance supplémentaire
base plus forte

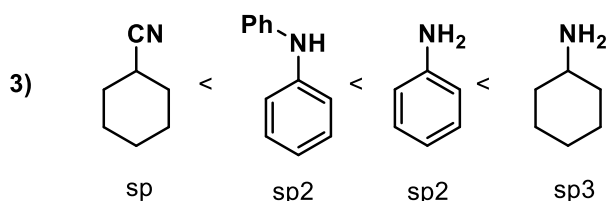


charge positive sur oxygène plus électronégatif,
résonance moins bonne, acide moins stable,
base moins forte

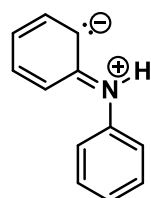
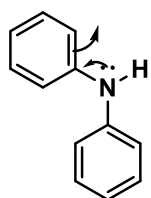


planarité difficile à cause du grand groupe,
résonance moins bonne, acide moins stable,
base moins forte

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



effet d'hybridisation: stabilisation des électrons $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$, électrons mieux stabilisés donc moins basique



+ 2 résonances dans le cycle

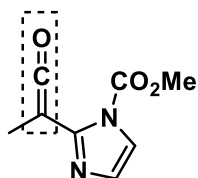
Base stabilisée par 3 résonances supplémentaires,
base plus stable, moins forte

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

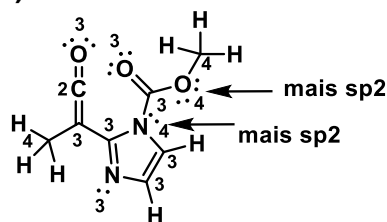
Exercice 2 (16 points)

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, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (5 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Justifier une exception au modèle VSEPR de votre choix à l'aide d'interactions orbitales secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)
- 4) Pour le système de double liaisons C=C et C=O encadré, 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 orbitales. Indiquer sur votre diagramme où se trouve la HOMO et la LUMO. (5 points)



1)



H = s

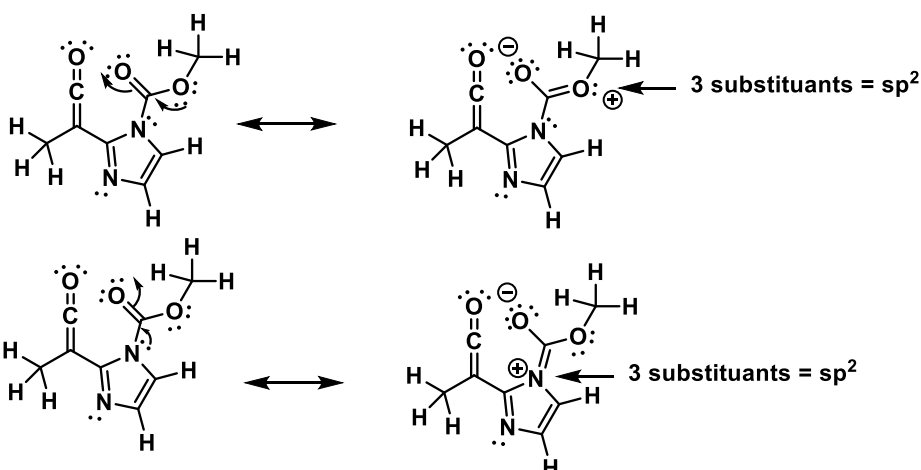
4 substituants = sp^3 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance

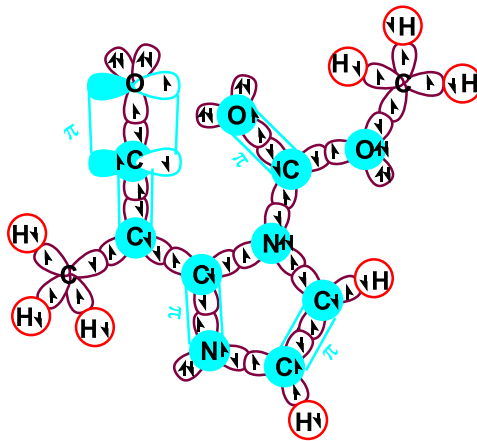
exceptions:



Il est également correct de proposer une résonance avec le cycle aromatique.

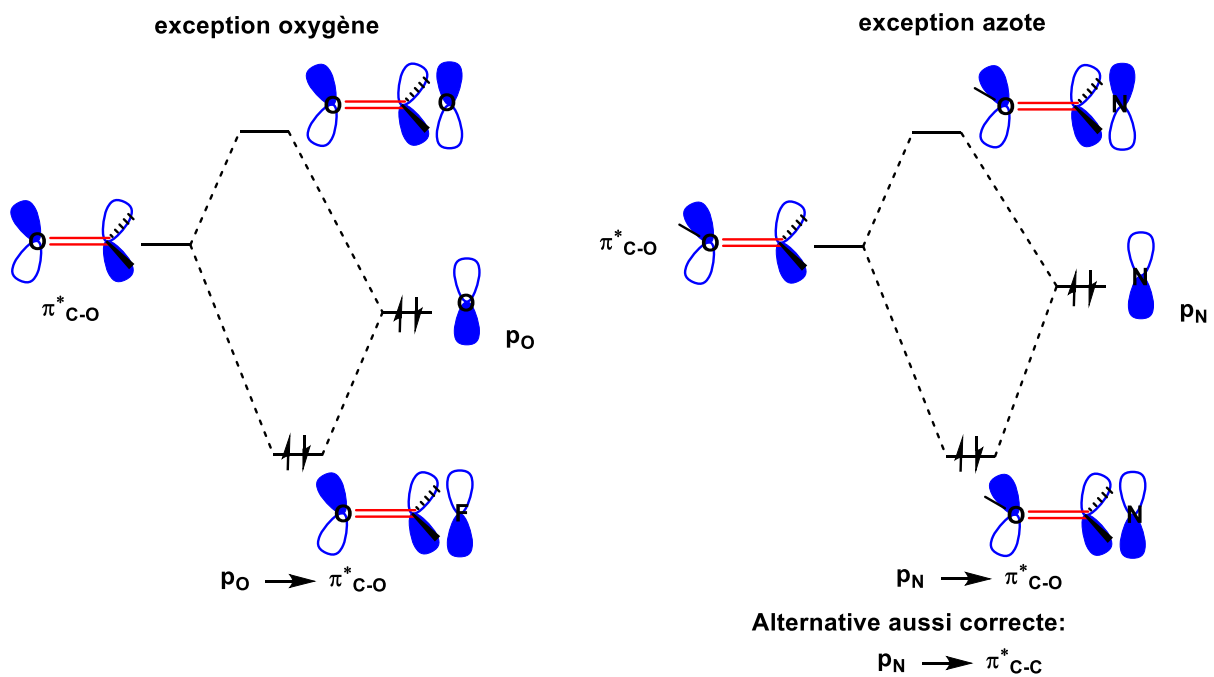
[Barème: 2.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (-0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

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)



La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp^2 , pas sp^3

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

4)

