

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://lcsq.epfl.ch>

Cours Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance 22 novembre 2024

Exercice 1 (15 points)

Pour les composés suivants, complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise en trois dimensions à l'aide du modèle VSEPR. (11 points)

Deux molécules ne suivent pas la règle de l'octet: lesquelles? L'une des deux molécules est pourtant très stable, et l'autre par contre ne peut pas exister. Identifier les deux cas et justifier votre réponse. (4 points)



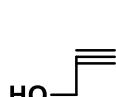
acétaldehyde



une cétène



diéthyl d'éther



alcool propargylique



dimethyl sulfone

Exercice 2 (19 points)

a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution en incluant la structure en trois dimensions pour la formule brute C₃H₅F. (11 points)

b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H₃PO₄. Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

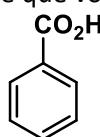
Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet. Pour ceux/celles qui veulent aller plus loin: comment corriger la formule en cas d'éléments pouvant excéder l'octet?

Exercice 3 (15 points)

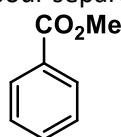
Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. Indiquez quelles molécules seront dans la phase organique et lesquelles dans la phase aqueuse à chaque pH. Indication: l'eau dissout mieux les molécules chargées que les molécules neutres. (12 points)

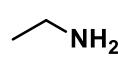
Décrivez la procédure que vous utiliseriez pour séparer les molécules (3 points).



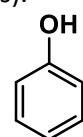
Acide benzoïque



Methyl benzoate



Ethyl amine



Phenol

pK_a = 4.2

pK_a > 40

pK_{aH} = 11

pK_a = 10

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Solutions Exercices_Séance n°1_22 novembre 2024

Exercice 1 (15 points)

Pour les composés suivants, complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise en trois dimensions à l'aide du modèle VSEPR. (11 points)



acétaldehyde



une cétène



diéthyl d'éther

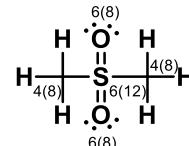
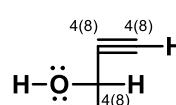
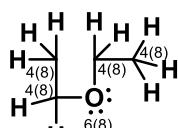
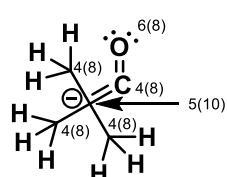
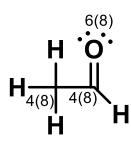


alcool propargylique

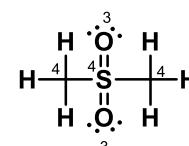
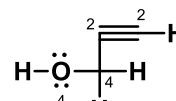
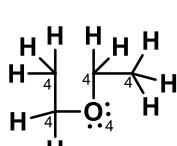
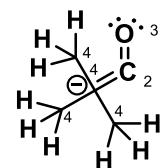
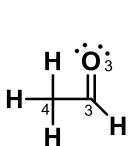


dimethyl sulfone

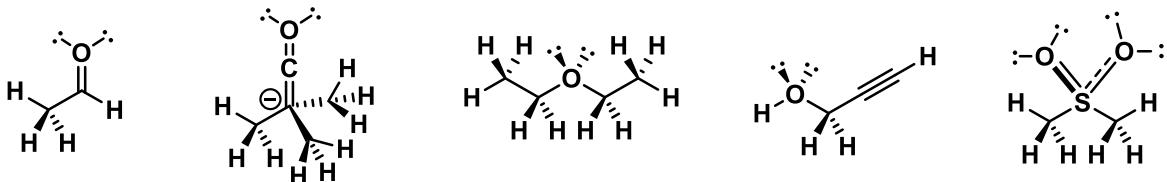
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seuls les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (les électrons contribuant à l'octet sont indiqués entre parenthèse ci-dessous). L'exception est l'hydrogène, qui a un électron de valence et 2 électrons pour atteindre la structure de l'hélium (1(2), non dessiné pour ne pas surcharger le dessin). Les électrons de valence sont ceux directement liés à l'atome (les paires d'électrons et un électron de chaque liaison). Pour contrôler l'octet, les 2 électrons des liaisons sont comptés.



Etape 2: Compter le nombre de substituants liés à chaque atome. Attention, les paires d'électrons comptent également comme substituants! (l'hydrogène a seulement un substituant, pas dessiné pour ne pas surcharger le dessin)

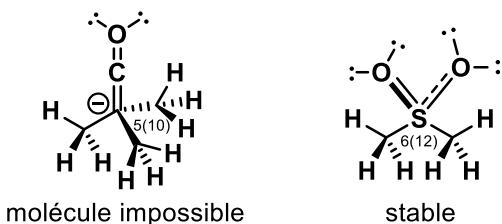


Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 substituants = linéaire). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaines est la structure en zig-zag ci-dessous.



[Barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 points pour chaque structure (- 1 point par centre incorrect). 11 points au total]

Deux molécules ne suivent pas la règle de l'octet: lesquelles? L'une des deux molécules est pourtant très stable, et l'autre par contre ne peut pas exister. Identifier les deux cas et justifier votre réponse. (4 points)



En regardant l'étape 1, on voit que la règle de l'octet n'est pas respectée pour deux molécules: la cétène et le diméthyl sulfone, qui ont respectivement 10 électrons et 12 électrons sur le carbone et le soufre. Le carbone appartient à la deuxième rangée: étendre l'octet n'est pas possible pour ce petit atome: cette molécule ne peut donc pas exister. Par contre le soufre appartient à la 3^{ème} rangée, c'est un grand atome pour lequel la règle de l'octet n'est plus valable. Le diméthyl sulfone est en effet une molécule stable. C'est un solide cristallin que l'on peut trouver naturellement dans certaines plantes et qui est utilisé comme additif alimentaire.

[Barème : 2 points pour la réponse, 2 points pour la justification]

Remarque: Les 3 étapes décrites dans cet exercice sont très importantes en chimie organique et seront réutilisées pratiquement pour tous les exercices, même si elles ne seront plus décrites autant en détails. Avec l'expérience, vous serez capable de passer directement à la structure finale.

Exercice 2 (19 points)

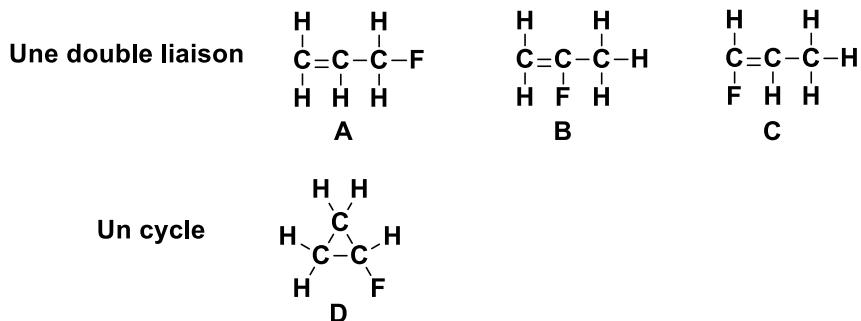
a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution pour la formule brute C₃H₅F. (11 points).

Etape 1 : Valences : C = 4, H = 1, F = 1, Donc 3 atomes avec 4 électrons de valence libre et 6 atomes avec 1 électron de valence libre.

Etape 2 : Degré d'insaturation : $I = (2 + 2 * 3 - 1 * 6) / 2 = 1$: donc un degré d'insaturation (une double liaison ou un cycle).

[barème : 1 point pour la formule et les valences et 1 point pour la réponse]

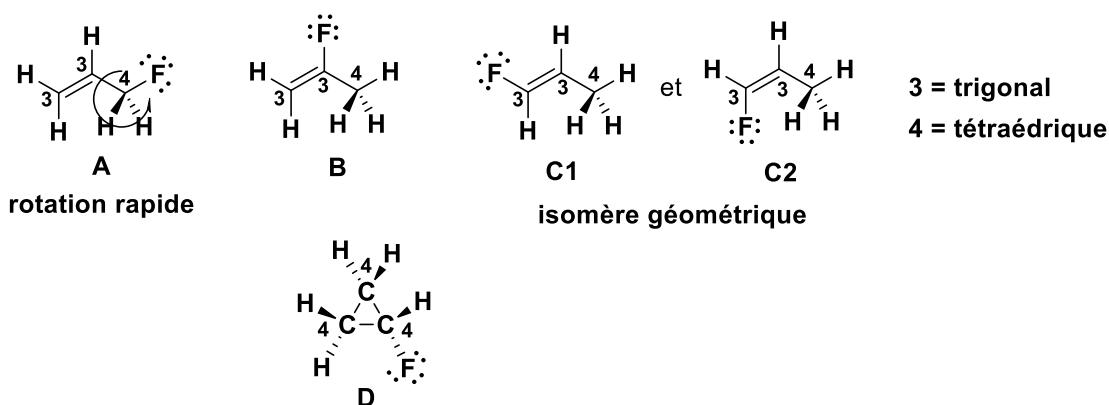
Etape 3 : Dessiner les connectivités possibles :



Avec l'aide du degré d'insaturation et des valences, il est possible de dessiner les isomères de constitution, ils doivent contenir soit une double liaison, soit un cycle. La double liaison doit être entre les atomes de carbone, il suffit ensuite de déplacer l'atome de fluor pour obtenir les différentes possibilités (3 possibilités, déplacer la double liaison conduit au même résultat). Une seule molécule cyclique est possible.

[barème : 1 point par isomère (4 points)]

Etape 4 : Passer en trois dimensions avec VSEPR :



Les carbones avec 3 substituants sont trigonaux, les carbones avec 4 substituants sont tétraédriques. Les structures en 3 dimensions font apparaître également d'autres possibilités d'isoméries qui seront discutées en détail dans la deuxième partie du cours : les conformations obtenues en tournant autour des liaisons simples (un procédé très rapide à température ambiante qui ne résulte pas en des molécules qui peuvent être isolées) et les isomères de géométrie pour les doubles liaisons, qui sont stables à température ambiante.

[barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 1 point par structure (4 points). La description des isomères de géométrie n'est pas encore requise à ce point du cours]

b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet.

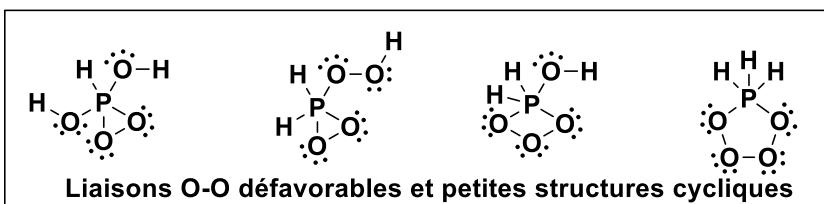
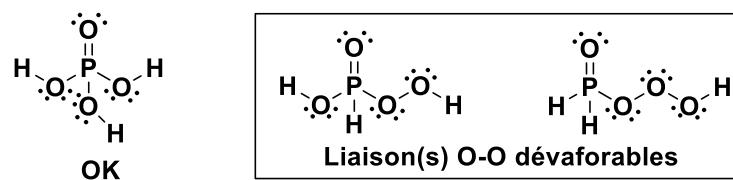
De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3^{ème} rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième rangée, il n'est plus nécessaire de suivre l'octet : la structure de résonance avec des charges n'est pas incorrecte, mais moins importante que celle avec la double liaison P=O.

En tenant compte du fait que le phosphore peut accepter plus d'électrons que l'octet, on peut également appliquer la formule pour le degré d'insaturation, mais avec deux valeurs différentes pour le nombre de liaisons pour P : 3 et 5. Dans le cas d'une valence à 5, le nombre à rajouter est 3 par atome (en général, ce nombre est valence-2). On obtient alors les résultats suivants pour H_3PO_4 : pour P avec 3 liaisons : $(2 + 1*1 + 4*0 - 3*1) / 2 = 0$ et pour P avec 5 liaisons : $(2 + 1*3 + 4*0 - 3*1)/2 = 1$. En regardant les solutions, on voit que cela est effectivement correct (Attention : pour la structure de résonance contenant les charges +/-, il faut également compter une liaison ionique entre le plus et le moins !)

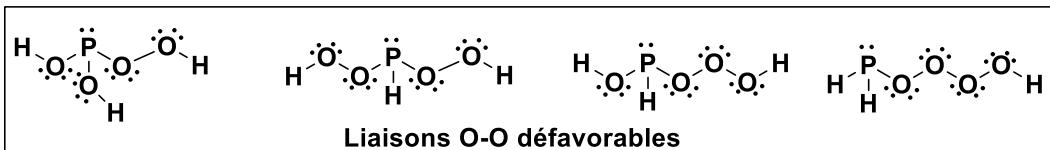
Finalement, un autre fait important non discuté en cours est que les liaisons entre atomes de taille très différentes sont faibles et défavorables (liaison P-H), ce qui renforce encore l'instabilité de certains isomères.

[barème : 1 point par structure correct + 1 point pour l'analyse (6 points), 2 points pour la structure la plus stable avec justification. -0.5 point global si les structures avec séparation de charge sont utilisées.]

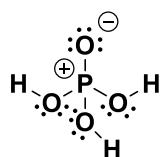
1) Avec 5 liaisons et sans paire d'électrons sur P (possible pour la 3ème rangée!).



2) Avec 3 liaisons et une paire d'électrons sur P.



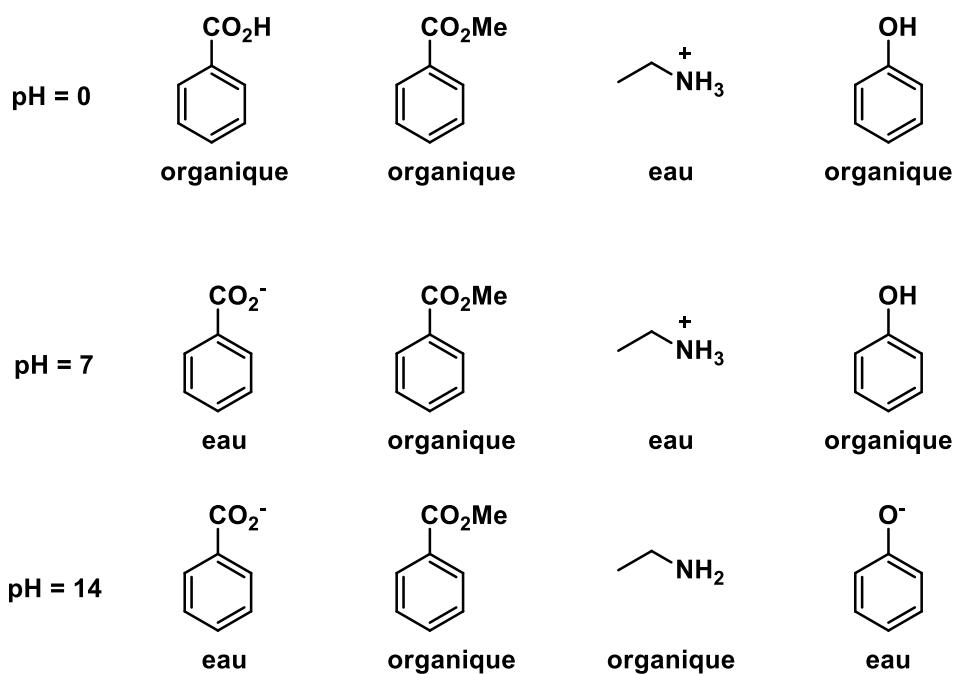
Structure de résonance également correcte mais moins importante:



Exercice 3 (15 points)

Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. Indiquez quelles molécules seront dans la phase organique et lesquelles dans la phase aqueuse à chaque pH. Indication: l'eau dissout mieux les molécules chargées que les molécules neutres.



Les structures résultent directement de la définition de pK_a et pK_{aH} :

Le groupe fonctionnel est protoné si le pH est plus bas que le pK_a ou le pK_{aH} . Si le pK_a est donné, cela signifie que la structure dessinée est protonée. Si le pK_{aH} est donné, cela signifie que la structure déprotonnée est dessinée !

[barème : 0.5 point pour chaque structure correcte et 0.5 point pour la phase]

Pour séparer les molécules, on peut procéder de la sorte:

1) Dissoudre le mélange dans une phase organique et extraire avec une phase aqueuse à pH 0. Séparer les phases. L'éthyl amine pure se trouve dans la phase aqueuse. Elle peut être récupérée pure en basifiant la phase aqueuse à 14, suivi par extraction avec un solvant organique et distillation fractionnée.

2) Extraire la phase organique contenant encore 3 molécules avec de l'eau à pH 7. Séparer les phases. L'acide benzoïque pure se trouve dans la phase aqueuse. Il peut être récupéré pur en acidifiant la phase aqueuse à 0, suivi par extraction avec un solvant organique et évaporation.

3) Extraire la phase organique contenant encore 2 molécules avec de l'eau à pH 14. Séparer les phases. Le phénol pur se trouve dans la phase aqueuse. Il peut être récupéré pur en acidifiant la phase aqueuse à 7, suivi par extraction avec un solvant organique et évaporation. La phase organique restante contient maintenant le methyl benzoate, qui peut être récupéré pur après évaporation.

[barème : 3 points]

EPFL ISIC
Prof. Jérôme Waser
Bât BCH 4306
CH 1015 Lausanne

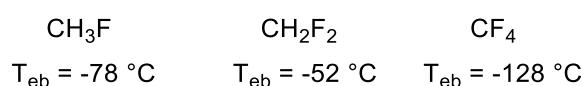
Téléphone +4121 693 93 88
E-mail : jerome.waser@epfl.ch
Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices Séance n°2, 29 novembre 2024

Exercice 1 (13 points)

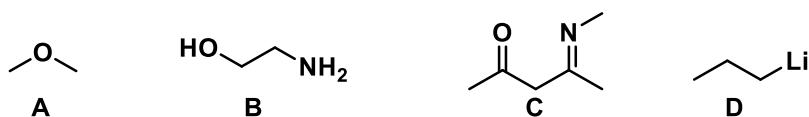
Pour les 3 composés suivants :

- 1) Dessiner la structure en 3 dimensions avec les charges partielles induites par l'électronégativité des atomes. (3 points)
- 2) Dessiner les dipôles induits par la polarité des liaisons. La taille relative des dipôles doit être respectée. Dessiner ensuite le dipôle global de la molécule. (3 points)
- 3) Indiquer l'état d'oxydation des atomes. (3 points)
- 4) Ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (2 points)
- 5) Essayer de rationaliser les points d'ébullition par rapport à votre analyse. (2 points)



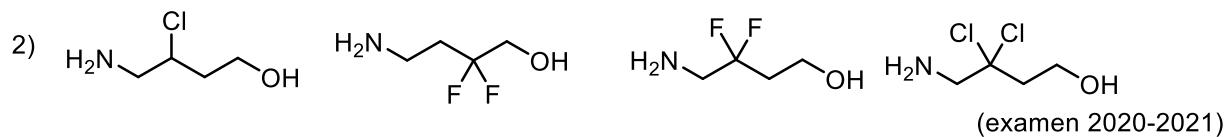
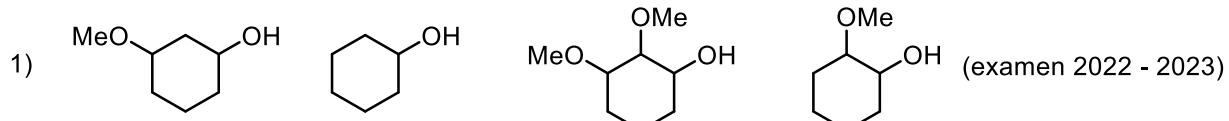
Exercice 2 (36 points)

Pour les molécules suivantes, déterminer les positions nucléophiles et électrophiles. Dessiner le flux des électrons avec des flèches pour les réactions avec H^+ comme électrophile et OH^- comme nucléophile. S'il y a plusieurs positions nucléophiles/électrophiles, classifier-les en classes I, II ou III. Si vous avez plusieurs positions dans la même classe, déterminer leur force relative et justifier votre choix.

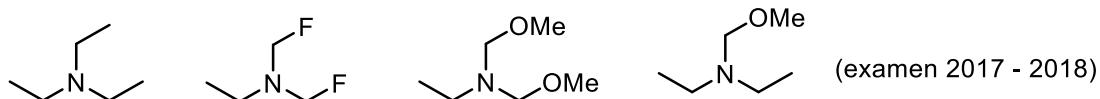


Exercice 3 (12 points)

- A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)



- B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (4 points)



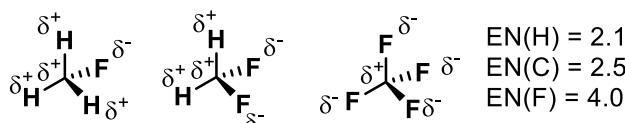
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices Séance n°2, 29 novembre 2024 - Solutions

Exercice 1 (13 points)

Pour les 3 composés suivants :

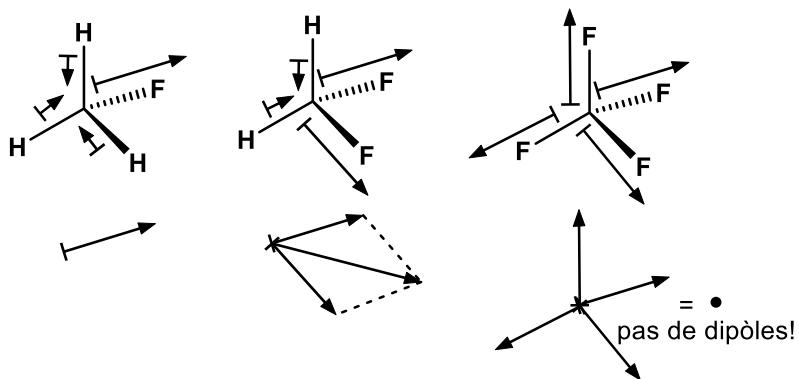
1) Dessiner la structure en 3 dimensions avec les charges partielles induites par l'électronégativité des atomes. (3 points)



(Les paires d'électrons sur F peuvent être dessinées comme tétraèdres)

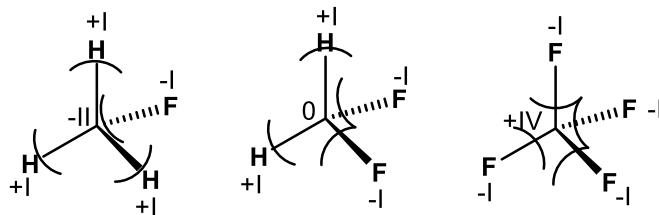
En utilisant la notation de Lewis et les électronégativités des atomes, on obtient les charges partielles indiquées. Pour déterminer la charge partielle sur un atome donné, c'est la liaison la plus polaire qui est déterminante.

2) Dessiner les dipôles induits par la polarité des liaisons. La taille relative des dipôles doit être respectée. Dessiner ensuite le dipôle global de la molécule. (3 points)



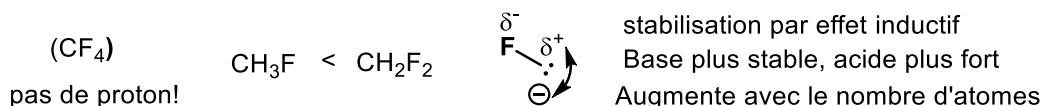
La polarisation est plus forte entre le fluor et le carbone ($\Delta EN = 1.5$), qu'entre le carbone et l'hydrogène ($\Delta EN = 0.4$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que le CF_4 n'a pas de dipôle global.

3) Indiquer l'état d'oxydation des atomes. (3 points)



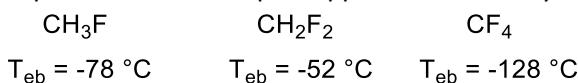
L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 7 pour F).

- 4) Ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (2 points)



[Barème : 1 point pour la réponse, 1 point pour l'effet inductif, 1 point l'effet de nombres]

- 5) Essayer de rationaliser les points d'ébullition par rapport à votre analyse. (2 points)



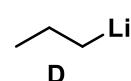
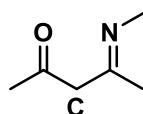
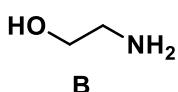
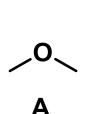
Pour rationaliser le point d'ébullition, il ne faut plus considérer les liaisons entre les atomes, mais bien les interactions entre les molécules. Deux interactions sont importantes :

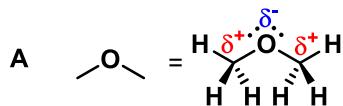
- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmentent avec la surface des molécules, donc avec leur taille. Les masses moléculaires de 34, 52 et 88 donnent une première idée de la taille, car toutes les molécules ont le même nombre d'atomes.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possible qu'entre molécules polarisées : Le CF_4 n'est pas polarisé et n'a donc pas d'effet dipolaire.

L'effet de taille sur le point d'ébullition se voit le mieux en comparant CH_3F et CH_2F_2 qui ont des dipôles pas très différents. Le point d'ébullition très bas de CF_4 s'explique par le fait que cette molécule soit la seule sans dipôles.

Exercice 2 (36 points)

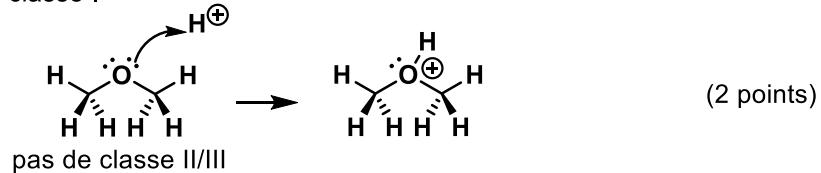
Pour les molécules suivantes, déterminer les positions nucléophiles et électrophiles. Dessiner le flux des électrons avec des flèches pour les réactions avec H^+ comme électrophile et OH^- comme nucléophile. S'il y a plusieurs positions nucléophiles/électrophiles, déterminer leur ordre d'importance. Justifier votre choix.





1) Comme nucléophile

classe I

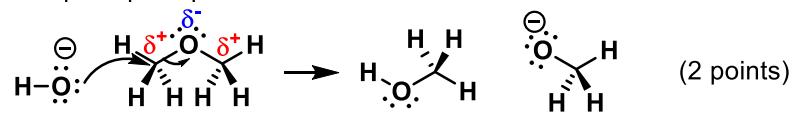


2) Comme électrophile

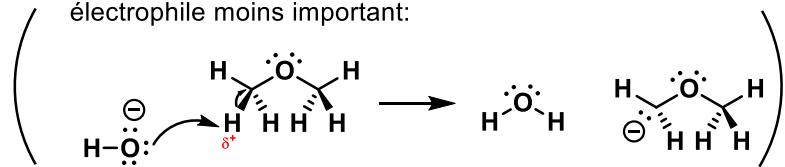
Pas de classe I, II

classe III

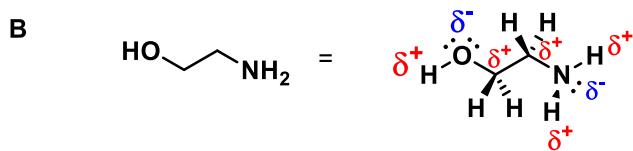
électrophile principal



électrophile moins important:

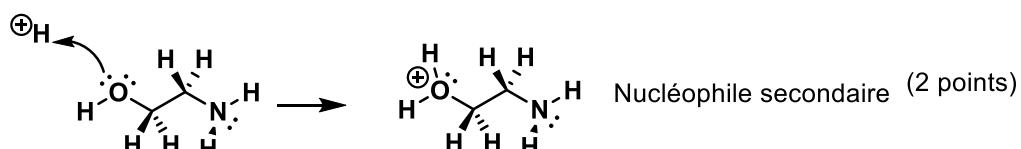
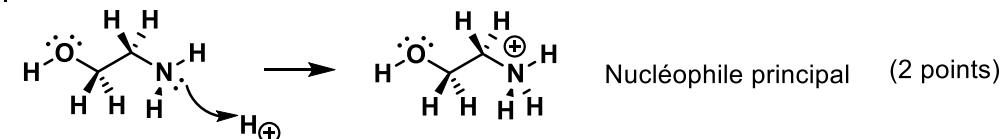


L' attaque sur la liaison C-O est favorisée, car elle est plus polarisée que la liaison C-H. De plus, la charge moins se trouve sur un oxygène plus électronégatif après la réaction, qui stabilise mieux les électrons. (1 point)



1) Comme nucléophile

classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronegatif. La charge positive après la réaction est mieux stabilisée sur l'azote. Cet effet domine sur la charge partielle négative légèrement plus élevée sur l'oxygène.

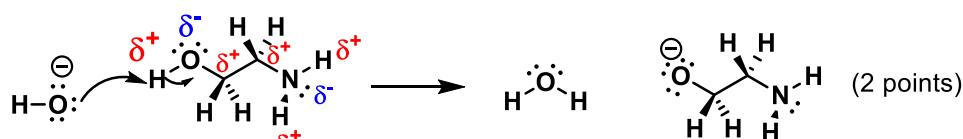
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

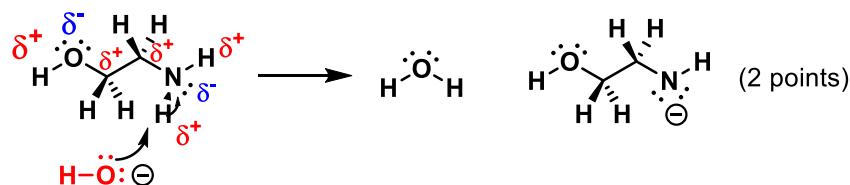
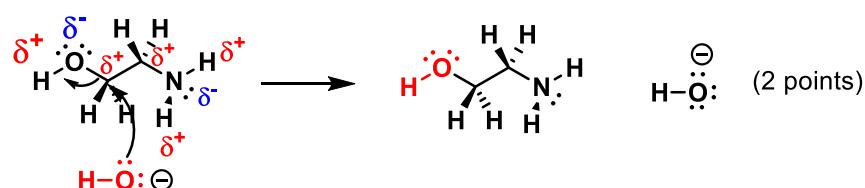
Pas de classe I, II

L'analyse est ici plus compliquée, on a les différence d'électronégativité: O-H (1.4)> C-O (1.0), N-H (0.9) > C-N (0.5), C-H (0.4). Il fait sens de considérer uniquement le cas des 3 liaisons les plus polarisées:

électrophile principale

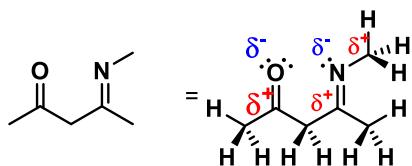


électrophiles secondaires



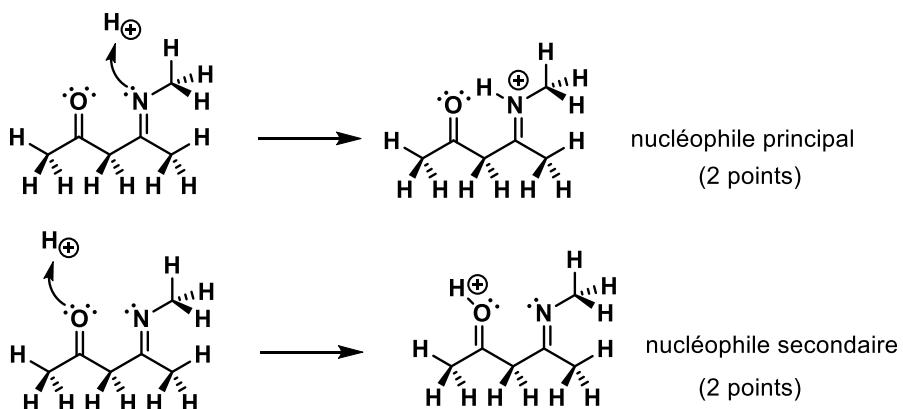
Ces 2 positions sont certainement moins électrophiles et il y a peu de différence de polarisation entre elles. La seconde réaction sur l'azote est probablement moins favorable, car la charge négative se retrouve sur un azote moins électronegatif.

C



1) Comme nucléophile

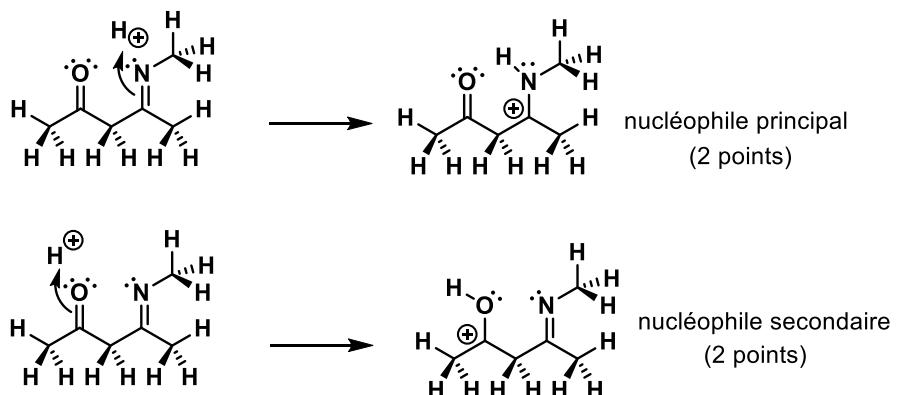
classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif. La charge positive après la réaction est mieux stabilisée sur l'azote. Cet effet domine sur la charge partielle négative légèrement plus élevée sur l'oxygène.

(1 point)

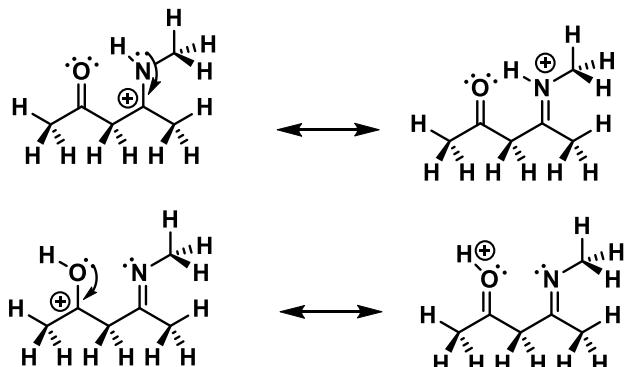
classe II:



La charge plus se retrouve à chaque fois sur le carbone moins électronégatif. Elle est favorisée à côté de l'azote moins électronégatif.

Remarque: dans ce cas particulier les 2 types de nucléophiles conduisent aux mêmes produits, car les électrons peuvent se délocaliser par résonance. Cela sera discuté dans le chapitre 4 du cours.

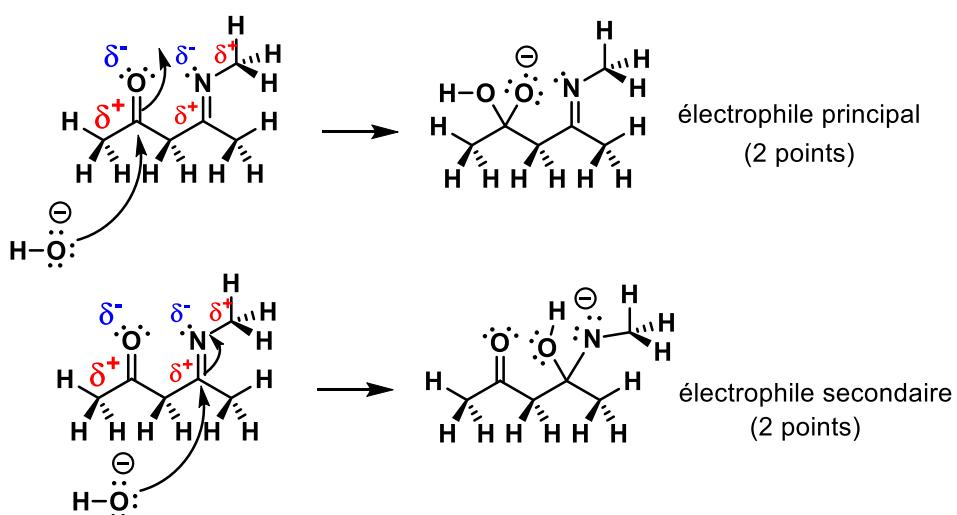
(1 point)



2) Comme électrophile

Pas de classe I

Classe II

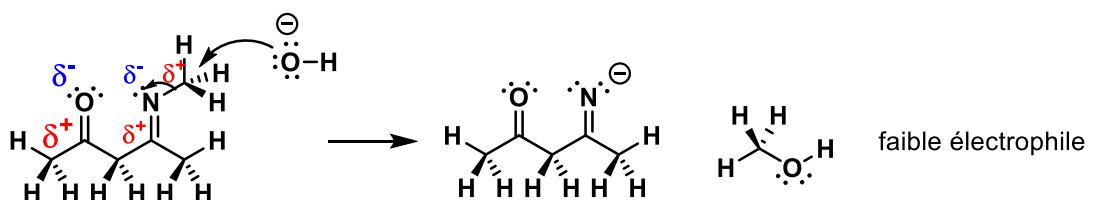


La réaction avec le carbonyl est favorisée à cause de la plus forte polarisation et de la stabilisation de la charge négative sur l'oxygène plus électronégatif.

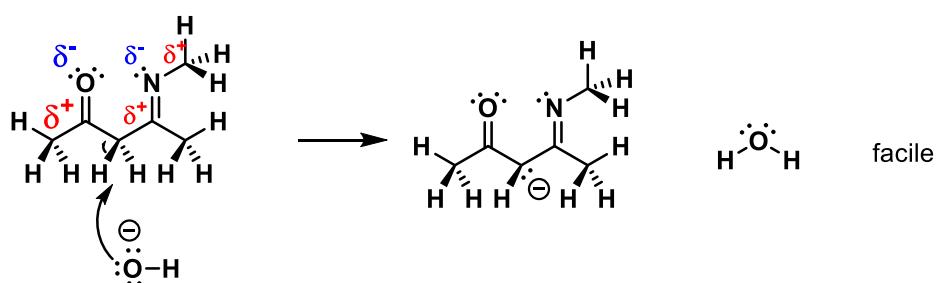
(1 point)

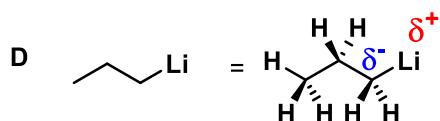
Classe III

Basé sur la polarisation des liaisons, pas d'électrophile fort. Le mieux serait la liaison C-N.



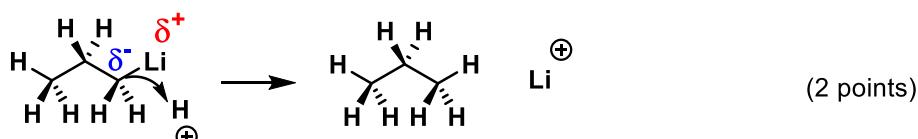
Une des liaisons C-H réagit cependant de façon aisée. Cela ne peut pas être expliqué par l'électronégativité des atomes. La stabilisation de la charge négative est due à la présence de structures de résonances, que nous verrons au chapitre 4.





1) Comme nucléophile

Pas de classes I et II.
classe III

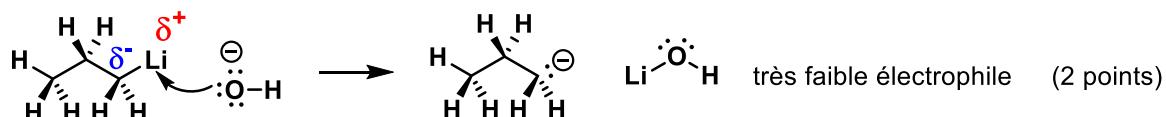


La liaison C-Li très polarisée est un cas rare de nucléophile de classe III.

2) Comme électrophile

Pas de classes I et II

Classe III

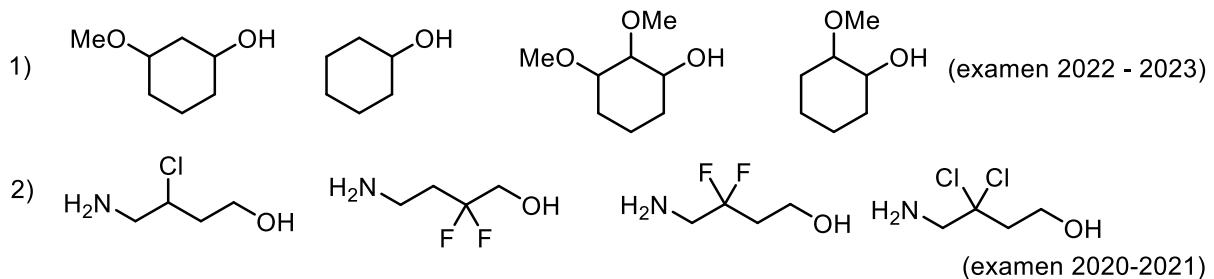


Seule la liaison Li-C est polarisée de manière significative. Cependant, la réaction conduit à une charge négative sur un carbone, beaucoup moins favorable que la situation de départ avec une charge sur l'oxygène plus électronégatif. De manière générale, le caractère électrophile de cette molécule peut être négligé: elle réagira exclusivement comme nucléophile.

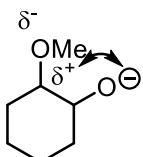
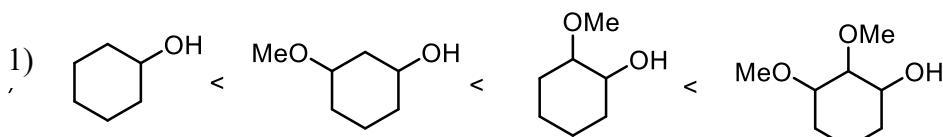
Exercice 3 (12 points)

Remarques : Les solutions indiquées ci-dessous correspondent au minimum nécessaire pour obtenir le maximum de points à l'examen. Il n'est en effet pas du tout nécessaire de justifier avec de longues phrases quand quelques mots clés peuvent suffire !

A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (8 points)



Réponses

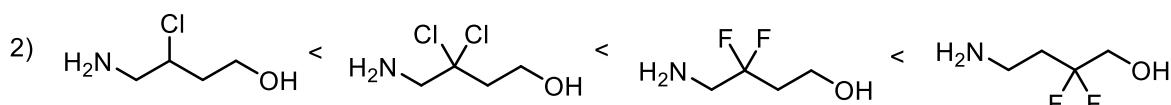


effet inductif:
base conjuguée stabilisée, acide plus fort

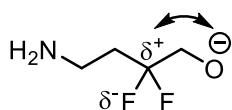
L'effet inductif diminue avec la distance

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]



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



effet inductif stabilisant, base plus stable, acide plus fort

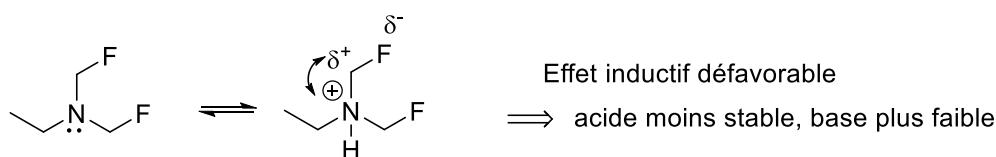
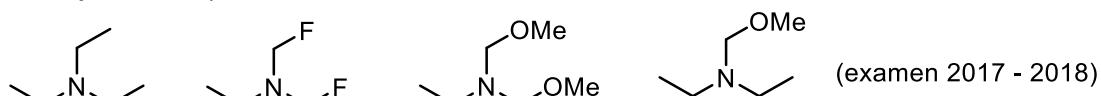
L'effet inductif augmente avec l'EN: EN(F) > EN(Cl)

L'effet inductif augmente avec le nombre

L'effet inductif diminue avec la distance

[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]

B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (4 points)



EN(F) > EN(O): effet inductif plus important pour F que OMe

⇒ acide plus stable avec OMe, base plus forte

Effet inductif augmente avec le nombre

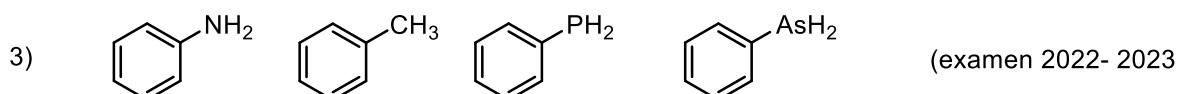
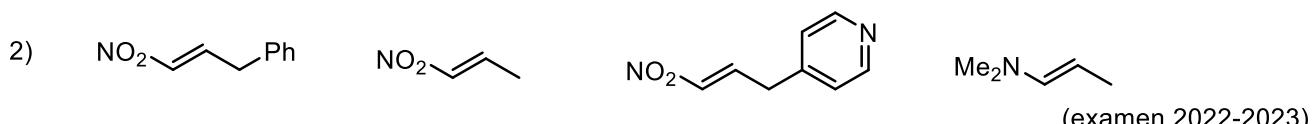
⇒ acide plus stable avec 1 OMe que 2, base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour le dessin de l'effet inductif, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet du nombre]

Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices Séance n°3, 6 décembre 2024

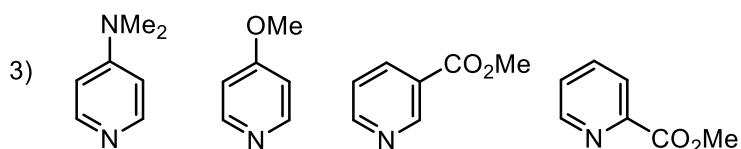
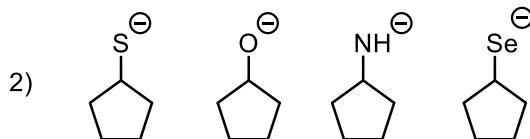
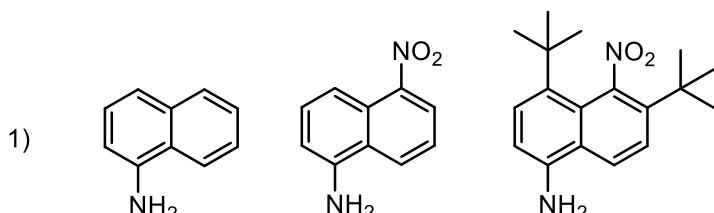
Exercice 1 (12 points)

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



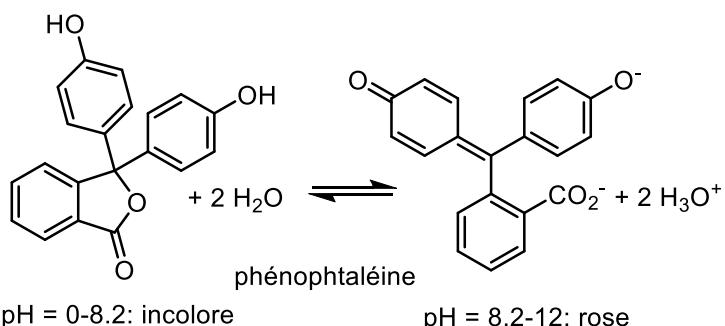
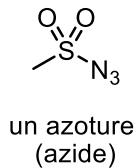
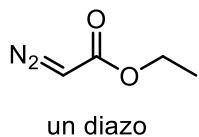
Exercice 2 (12 points, examen 2021-2022)

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



Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azoture. (9 points)
2) La phénophthaléine est un indicateur utilisé dans les TP pour les titrations : essayez de rationaliser pourquoi cette molécule est incolore en milieu acide et colorée en milieu basique en vous basant sur votre analyse des structures de résonance. (Indication : quand les électrons sont délocalisés dans un espace plus grand, les états d'énergies se rapproche et la molécule peut absorber de la lumière visible, vous devez donc argumenter par rapport aux structures de résonance présentes dans les deux structures de la phénophthaléine) (4 points)



EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
Bât BCH 1402 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcs.epfl.ch>

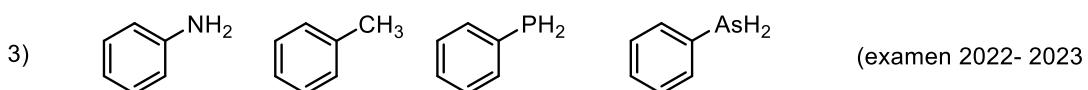
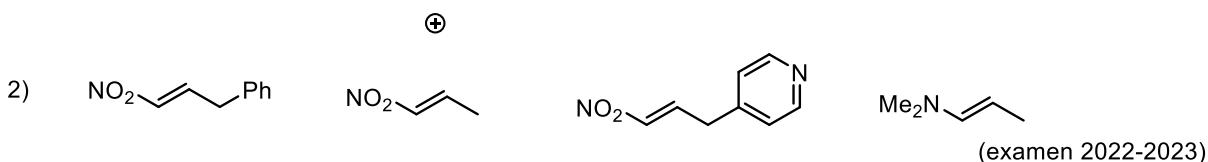
Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices Séance n°3, 6 décembre 2024 Solutions

Exercice 1 (12 points)

Remarques : Les solutions indiquées ci-dessous correspondent au minimum nécessaire pour obtenir le maximum de points à l'examen. Il n'est en effet pas du tout nécessaire de justifier avec de longues phrases quand quelques mots clés peuvent suffire !

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

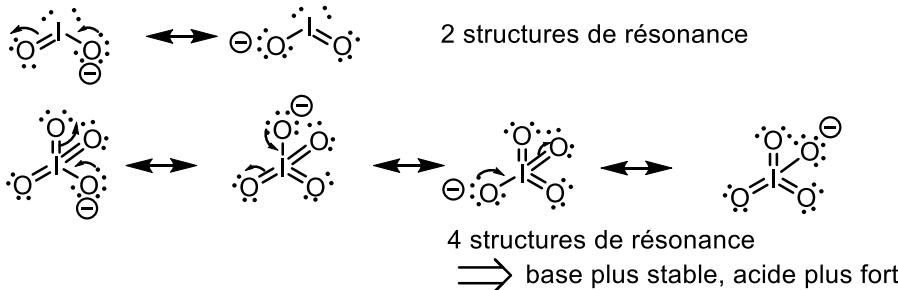
1) HIO_2 , HIO_4 (examen 2021- 2022)



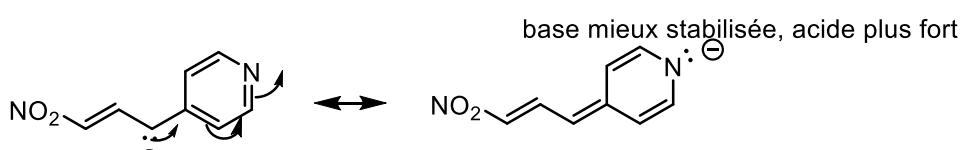
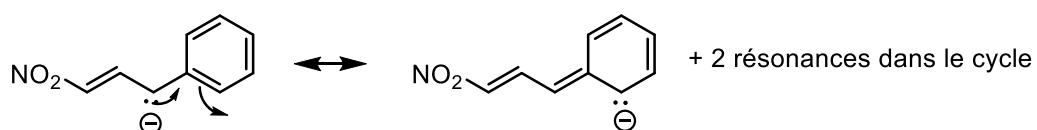
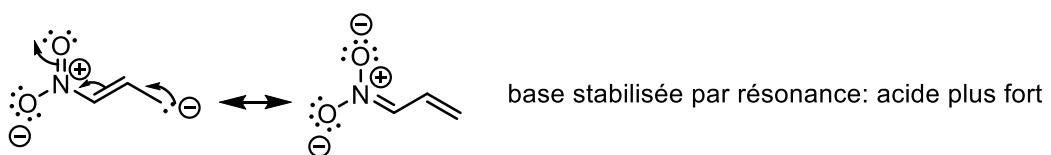
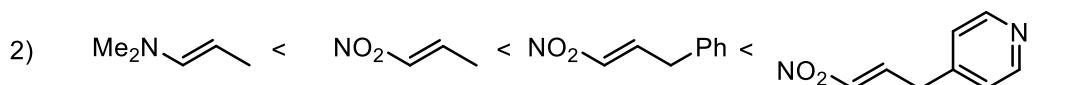
Réponses

$$1) \text{HIO}_2 < \text{HIO}_4$$

On considère les bases conjuguées

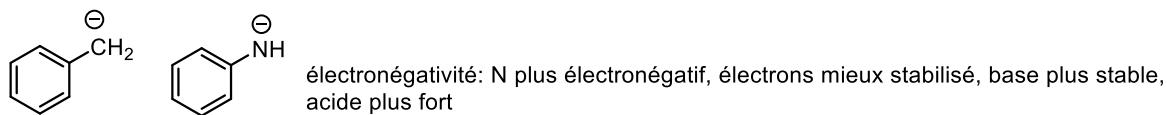
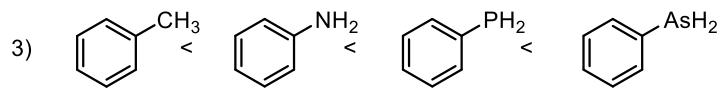
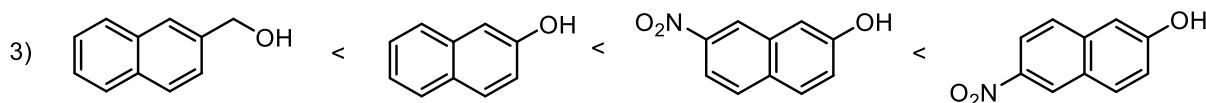


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]



meilleure résonance, charge négative sur atome plus électronégatif
base mieux stabilisée, acide plus fort

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

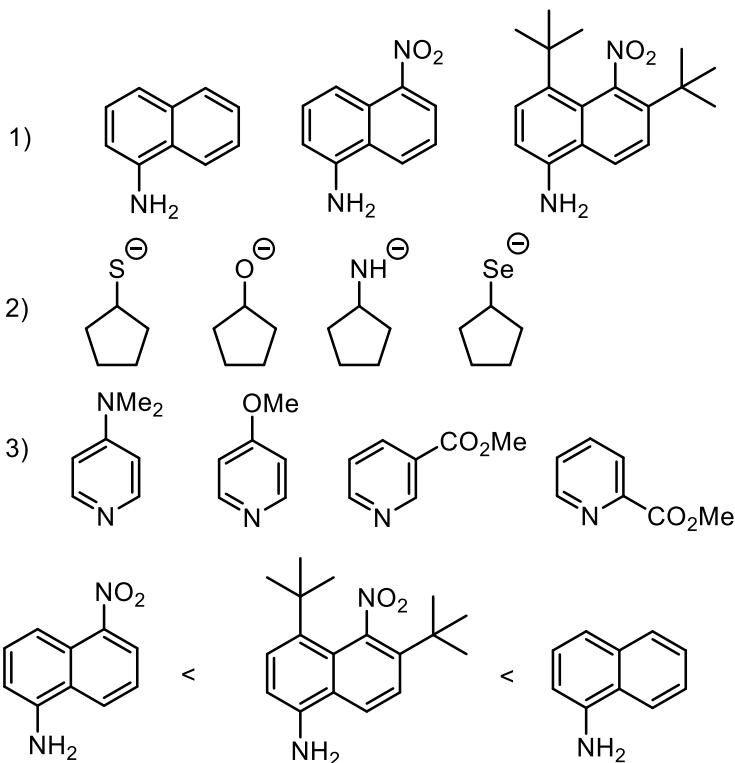


Taille des atomes: N < P < As Les gros atomes stabilisent mieux les charges négatives, base plus stable, acide plus fort

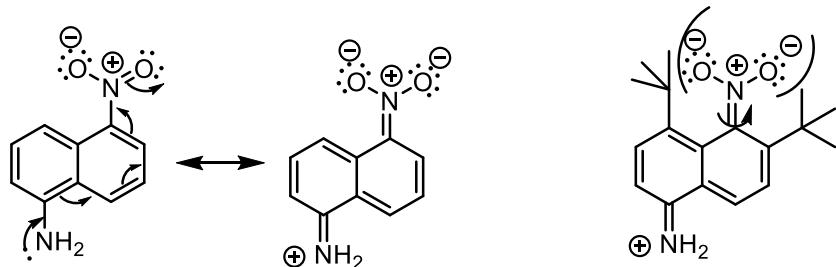
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification, 1.5 point pour la taille des atomes avec justifications]

Exercice 2 (12 points)

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



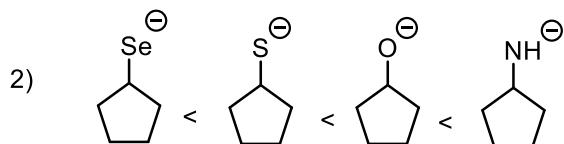
Pas de possibilité de structure de résonance sur la forme protonée,
il faut donc considérer la forme neutre



Structure de résonance supplémentaire
Base plus stable, base moins forte

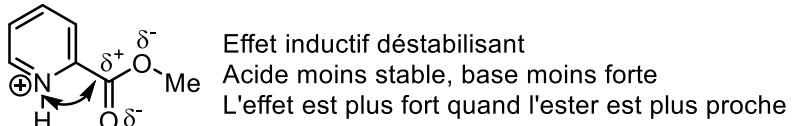
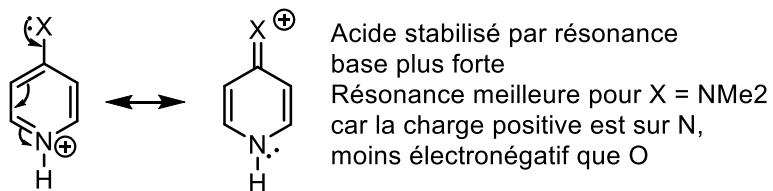
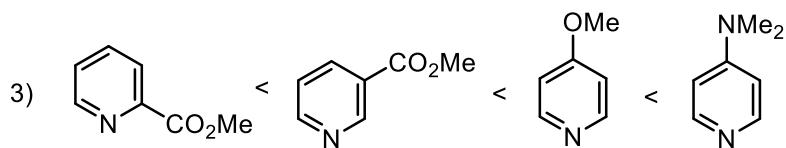
Structure de résonance moins stable, car la
structure planaire est défavorisée.
Base moins stable, base plus forte

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



Taille des atomes: Se > S > O, N
Charge mieux stabilisée sur plus grand atome
Base plus stable, moins basique
Electronégativité: EN(O) > EN(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]

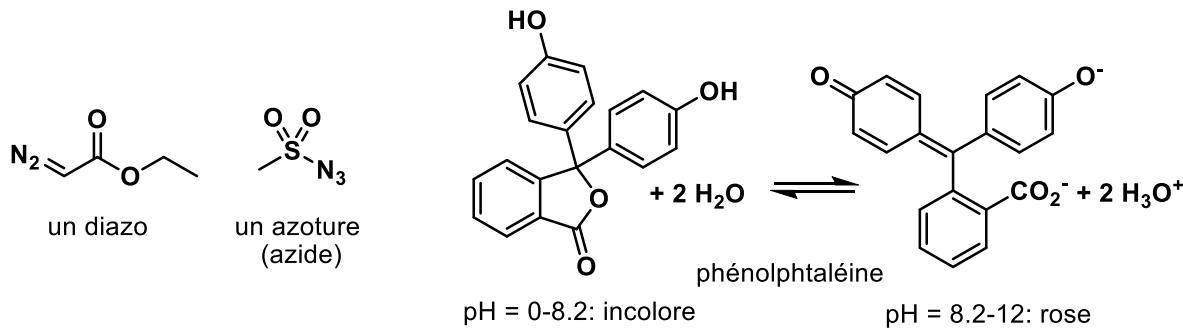


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 point pour la résonance avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification]

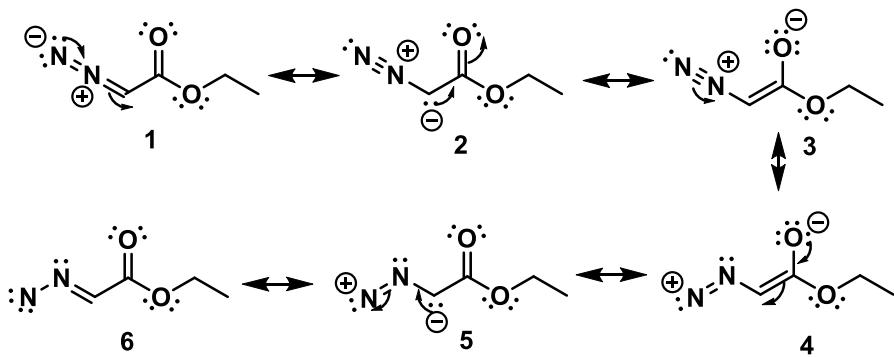
Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azoture. (9 points)

2) La phénophthaléine est un indicateur utilisé dans les TP pour les titrations: essayez de rationaliser pourquoi cette molécule est incolore en milieu acide et colorée en milieu basique en vous basant sur votre analyse des structures de résonance. (Indication : quand les électrons sont délocalisés dans un espace plus grand, les états d'énergies se rapproche et la molécule peut absorber de la lumière visible, vous devez donc argumenter par rapport aux structures de résonance présentes dans les deux structures de la phénophthaléine) (4 points)



1)

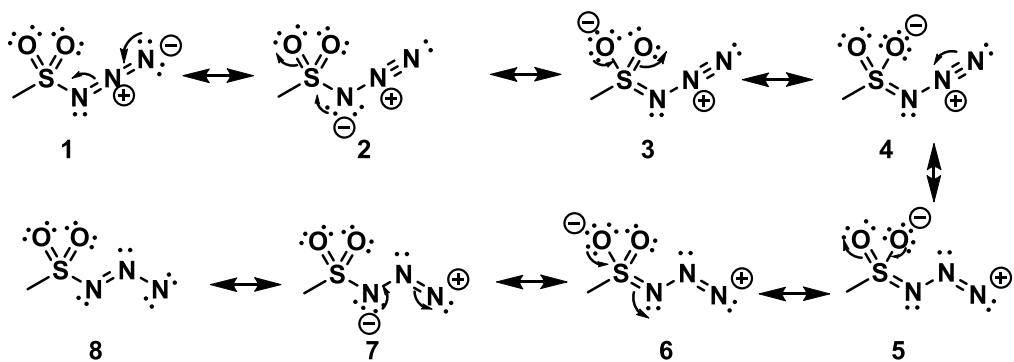


Importance : **3>1>>2>6>4>5** Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-3** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur

les structures **4**-**6**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome su lequel se trouve la charge négative ($O>N>C$). **6** est favorisé par rapport à **4-5**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles : leur importance aurait donc été faible.

(4 points)

[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]

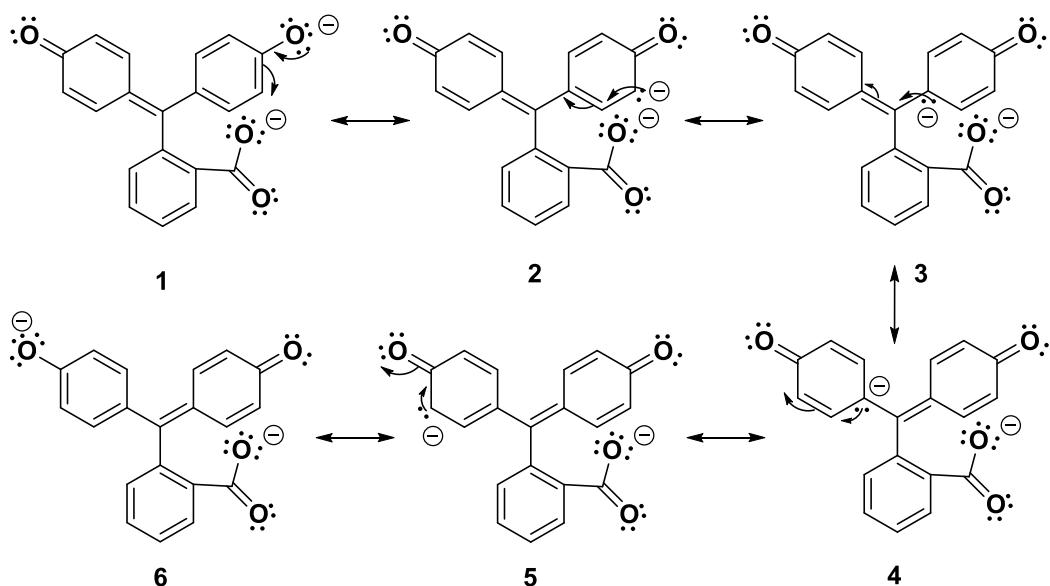


Importance : **3=4>1~2>>8>5=6>7** Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome su lequel se trouve la charge négative ($O>N$). **8** est favorisé par rapport à **5-7**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles : leur importance aurait donc été faible.

(5 points)

[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]

2)



résonances dans les cycles benzènes: identiques à l'autre forme!

La question sur la couleur nécessite de faire le lien avec la première partie du cours AIMF et les solutions de l'équation de Schrödinger pour la molécule dans la boîte. Lors du cours, il a été vu que les énergies possibles étaient inversement proportionnelles au carré de la longueur de la boîte. Plus la boîte est grande et plus les états d'énergie seront donc bas et rapprochés l'un de l'autre. À partir d'une certaine longueur, l'énergie nécessaire pour changer de niveau d'énergie va passer de la zone UV à visible. Il s'agit donc ici de voir quelle molécule a un système de structures de résonance très étendu. À pH < 8.2, les cycles benzènes ne "communiquent pas" : seul des structures de résonance dans le cycle ou avec les groupes hydroxy (OH) et ester (CO₂) sont possibles. Par contre, à pH > 8.2, un système de structures de résonance étendu relie les deux cycles benzènes du haut. Cette délocalisation étendue rapproche les états d'énergie et la molécule devient colorée. Elle peut donc être utilisée comme indicateur de pH.

(4 points)

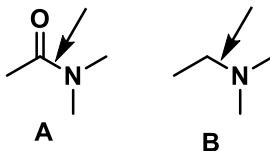
[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]

Chimie générale avancée I
Exercices Séance n°4 13 décembre 2024

Exercice 1- Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

Pour les molécules dessinées ci-dessous :

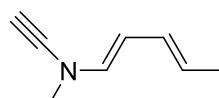
- 1) Pour les deux molécules, déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez une ou plusieurs exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 points)
 - 2) **Pour la molécule A uniquement**, dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (2 points)
 - 3) Pour la liaison C-N indiquée dans les molécules A et B, construisez les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques. Dessinez les orbitales pour la liaison C-N des molécules A et B dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). L'une des deux liaisons C-N est plus courte que l'autre. Laquelle ? Justifier votre réponse par une interaction supplémentaire entre orbitales (5 points)



Exercice 2- Examen AIMF 2018-2019 (10 points)

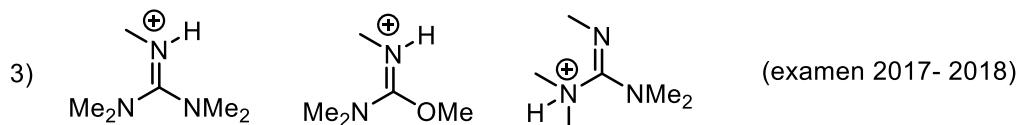
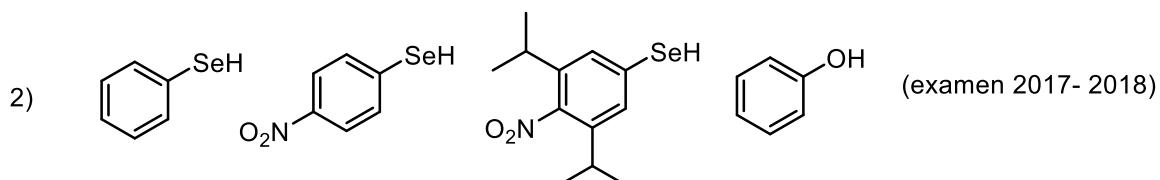
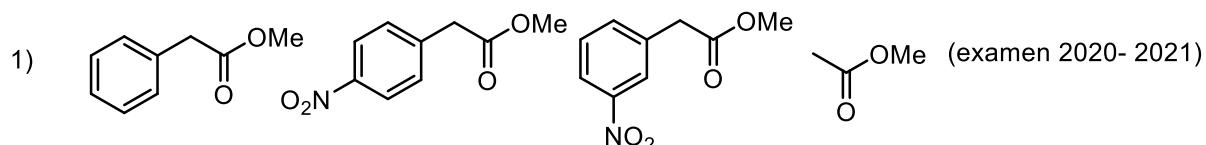
Pour la molécule dessinée ci-dessous :

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez une ou plusieurs exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 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. (3 points)
 - 3) Cette molécule contient deux liaisons simples carbone-carbone. Laquelle des deux est la plus courte ? Justifiez votre réponse au moyen de structures de résonance et d'interactions entre orbitales. (4 points)



Exercice 3 (12 points) - Sélection de questions difficiles pour les acides

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

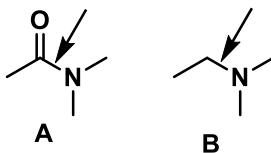


Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°4_13 décembre 2024-solutions

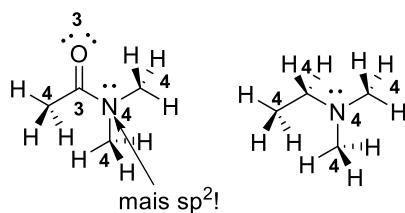
Exercice 1 - Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

Pour les molécules dessinées ci-dessous :

- 1) Pour les deux molécules, déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez une ou plusieurs exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 points)
 - 2) Pour la molécule A uniquement, 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. (2 points)
 - 3) Pour la liaison C-N indiquée dans les molécules A et B, construisez les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques. Dessinez les orbitales pour la liaison C-N des molécules A et B dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). L'une des deux liaisons C-N est plus courte que l'autre. Laquelle ? Justifier votre réponse par une interaction supplémentaire entre orbitales (5 points)



1)



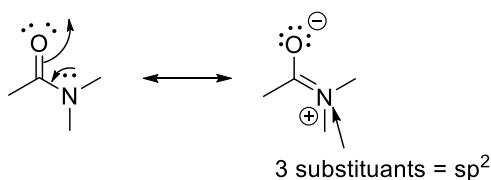
$$H = S$$

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

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

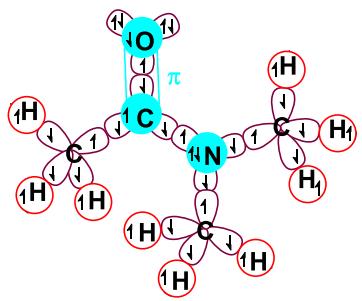
2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



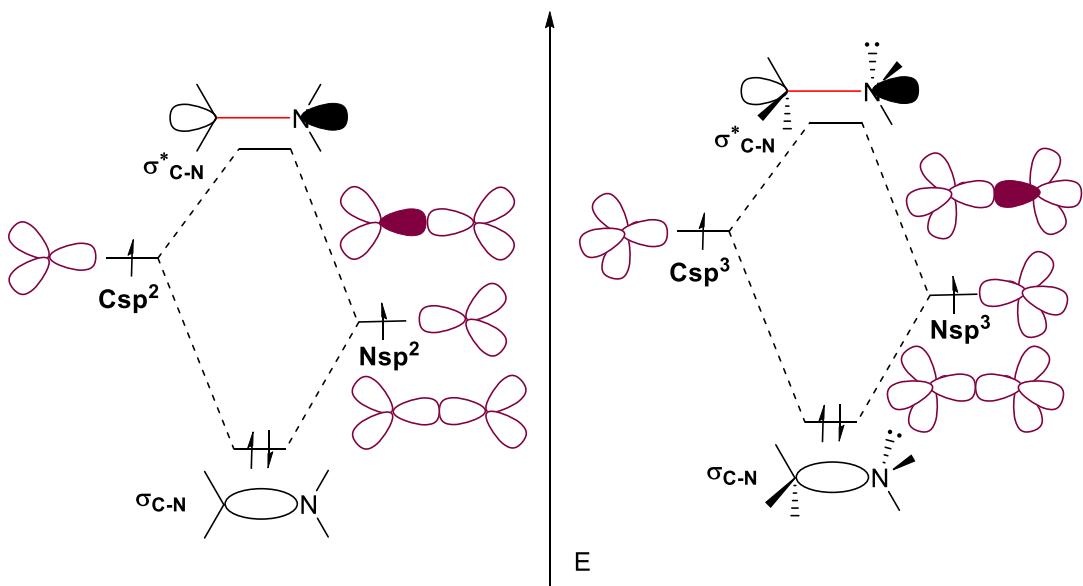
[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, - 0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

2)

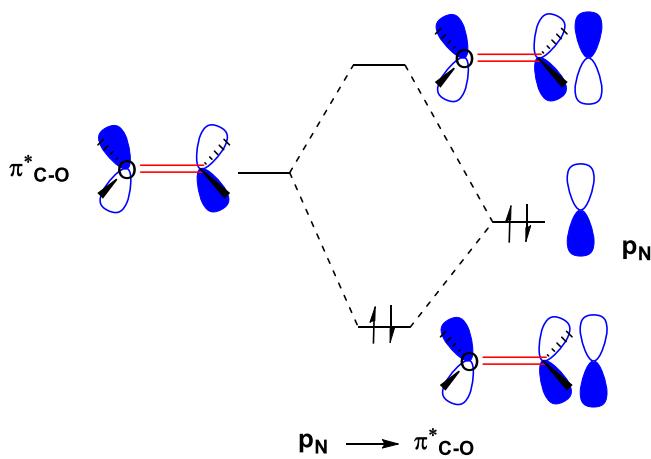


[Barème : 1.5 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



A cause du plus grand caractère S, le système sp^2 est plus bas en énergie.-



interaction p_N vers π^*_{C-O} conduisant à une double liaison partielle plus courte possible que pour la molécule A!

[Barème : 3 points pour la formation des orbitales moléculaires C-N (2 points structures, 1 point énergie, 2 points pour la liaison plus courte (0.5 points réponses, 1 point pour la structure des orbitales, 0.5 points pour leur énergie)]

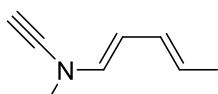
Exercice 2 (10 points, examen 2015-2016)

Pour la molécule dessinée ci-dessous :

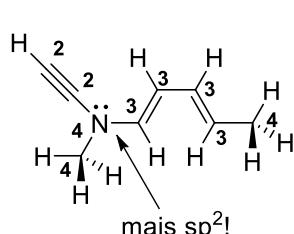
1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez une ou plusieurs exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 points)

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. (3 points)

3) Cette molécule contient deux liaisons simples carbone-carbone. Laquelle des deux est la plus courte ? Justifiez votre réponse au moyen de structures de résonance et d'interactions entre orbitales. (4 points)



1)



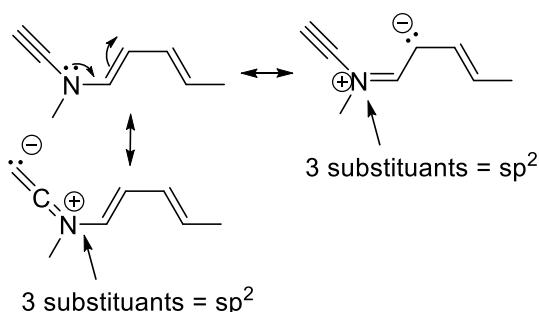
$H = s$

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

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

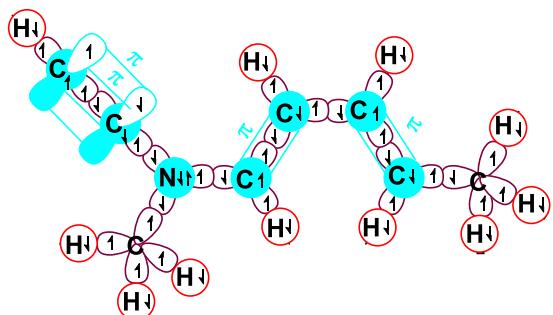
2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



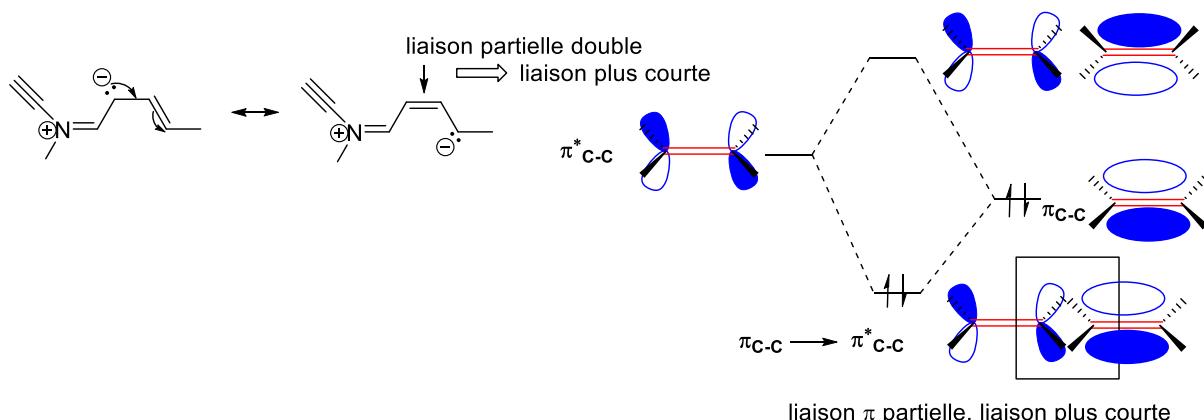
[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

2)



[Barème : 2.5 points pour les orbitales (0.5 points pour les H, 2 points pour le reste 0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

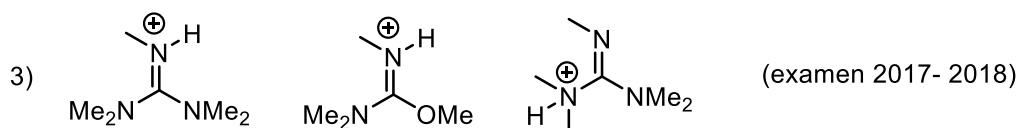
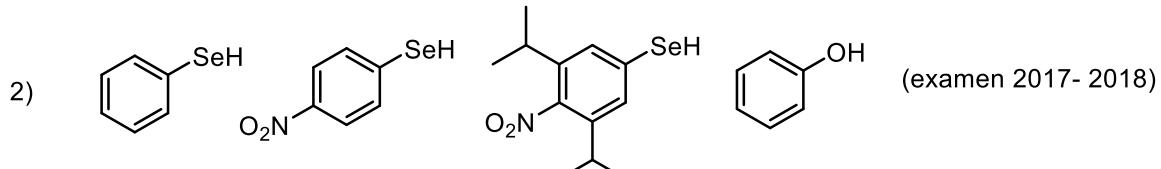
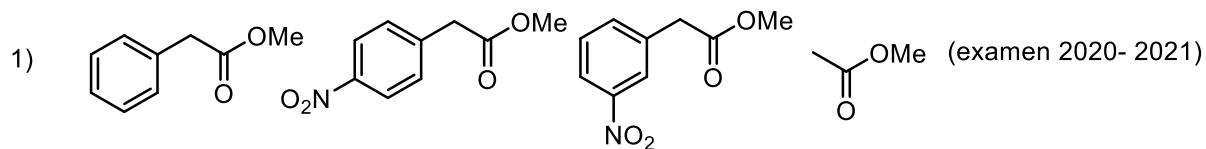
3)



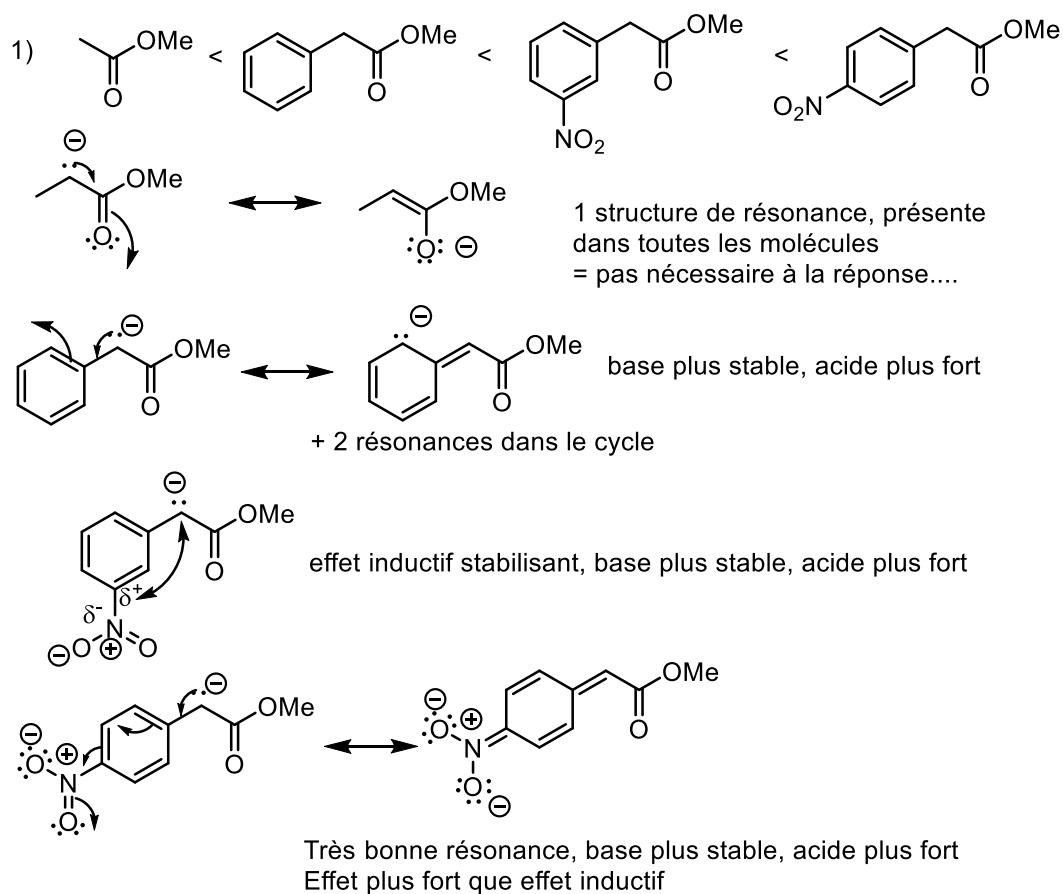
[Barème : 1 point pour la réponse correcte, 1 point pour la justification par structure de résonance, 2 points pour la justification par orbitales (1.5 points dessin, 0.5 point justification) Réponse alternative acceptée : utilisation de la structure de résonance pour dessiner une liaison pi pour justifier la structure]

Exercice 3 (12 points)

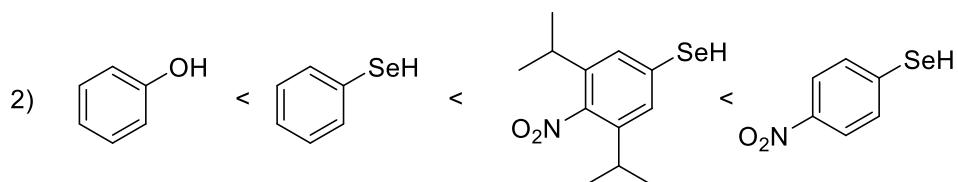
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). Justifiez vos réponses. (12 points)



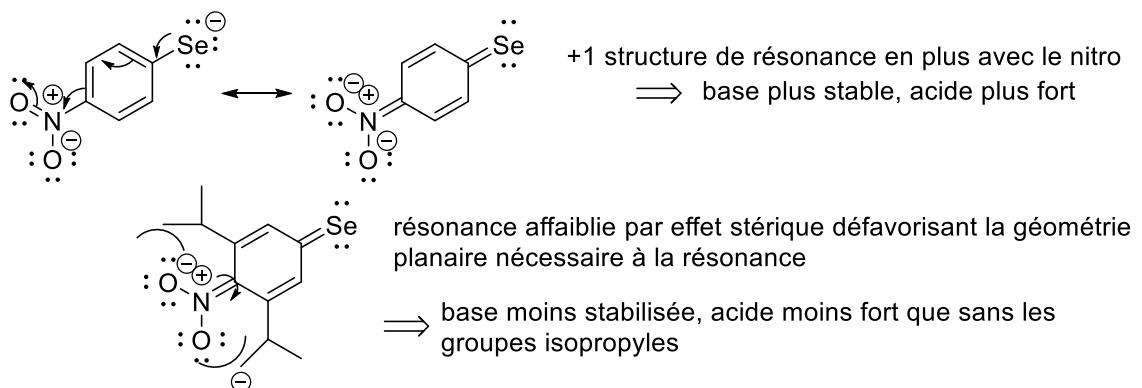
Réponses



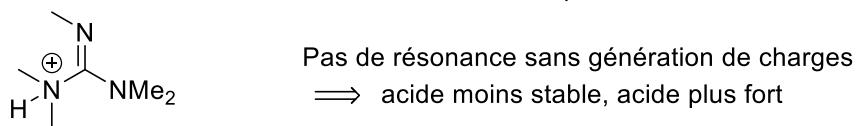
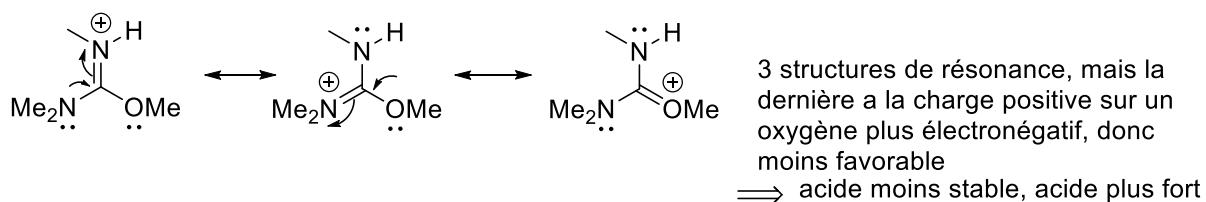
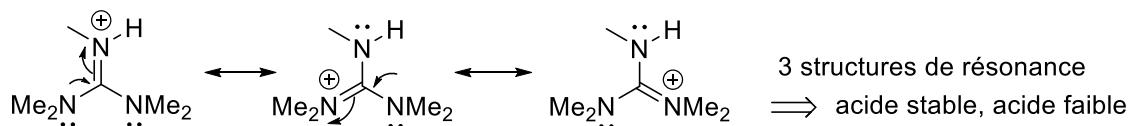
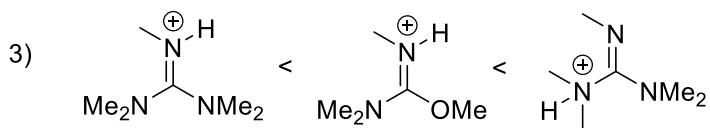
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le benzène, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro]



ROH < RSeH, car : taille des atomes: O < Se et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts



[Barème : 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la taille avec justification, 1 point pour la résonance du nitro, 1 point pour l'effet stérique]



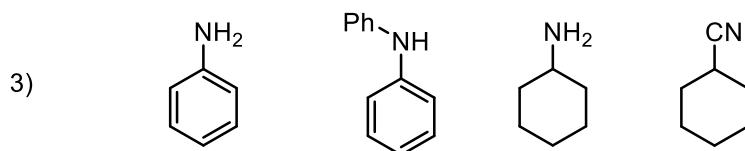
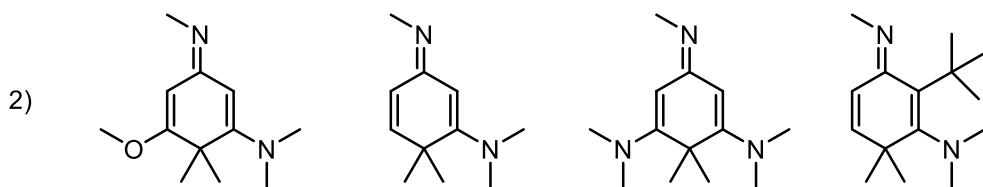
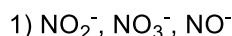
[Barème : 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]

Chimie générale avancée I

Exercices_Séance n°5_17 décembre 2024

Exercice 1 (12 points) Examen 2022-2023

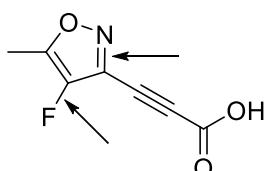
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Exercice 2- Examen AIMF 2020-2021 (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, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. Indication: L'atome de fluor n'est pas une exception à VSEPR. (4 points)
- 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)
- 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 orbitalaires, 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)
- Le fait que l'atome de fluor 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)



Exercice 3 – Examen 2021-2022 (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)

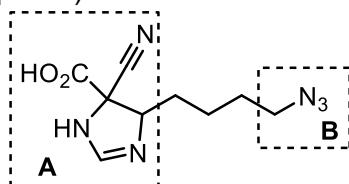
2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la partie A encadrée de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)

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)



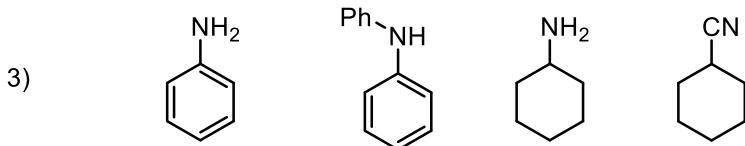
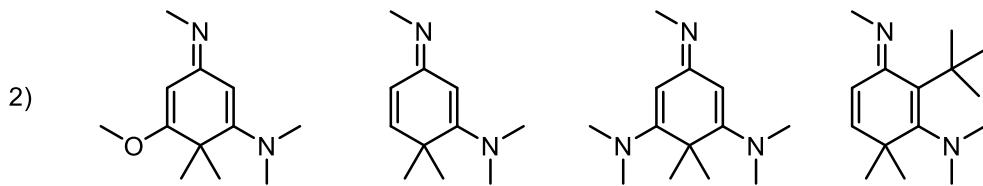
EPFL ISIC Téléphon +4121 693 93 88
Prof. Jérôme Waser e : +4121 693 97 00
Bât BCH 4306 Fax : jerome.waser@e
CH 1015 Lausanne E-mail : pfl.ch
 Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Chimie Générale Avancée I
Exercices Séance n°5_17 décembre 2024- Solutions

Exercice 1 (12 points) Examen 2022-2023

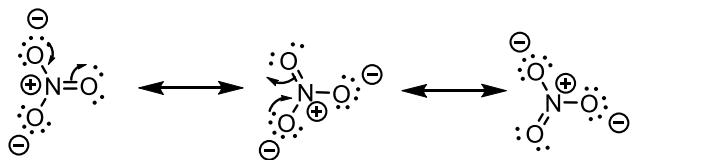
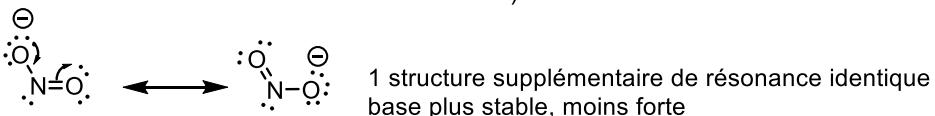
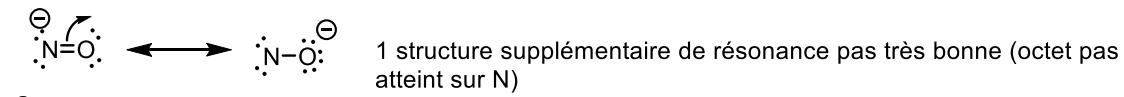
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

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



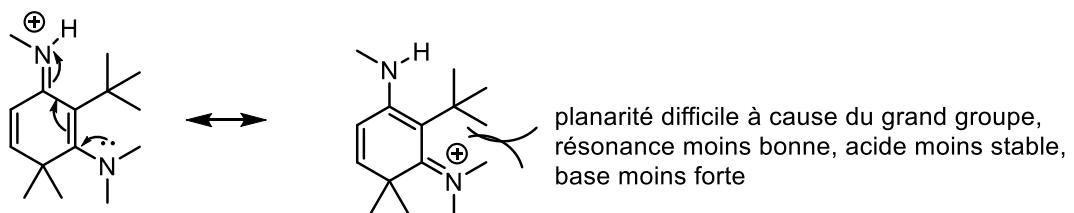
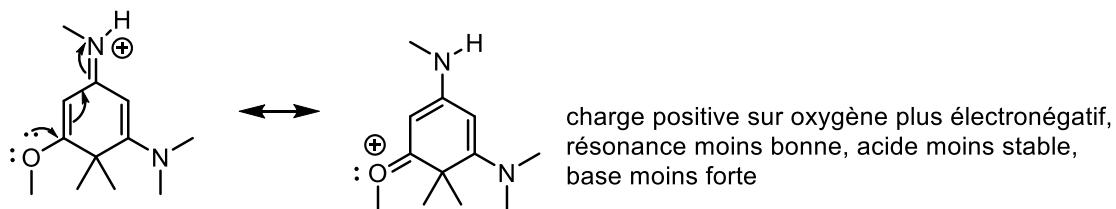
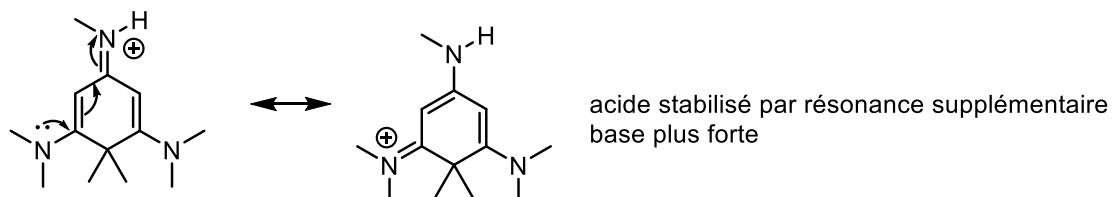
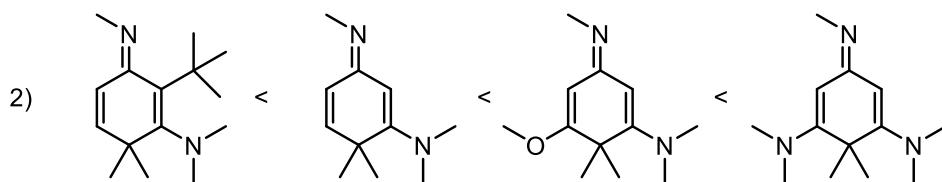
Réponses

$$1) \text{NO}_3^- < \text{NO}_2^- < \text{NO}^-$$

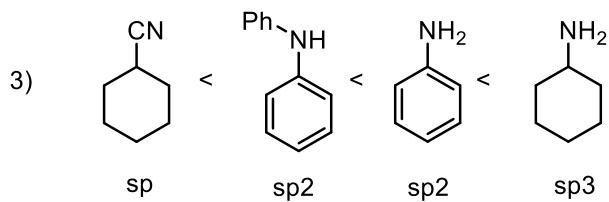


2 structures supplémentaires de résonance identiques
base plus stable, moins forte

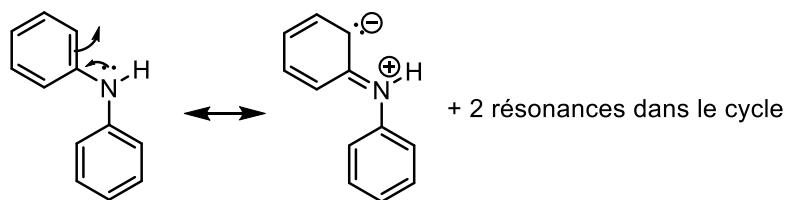
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]



[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 sp>sp2>sp3, électrons mieux stabilisés donc moins basique



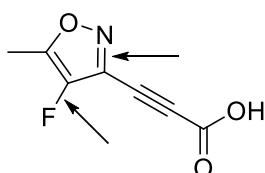
Base stabilisée par 3 résonances supplémentaires,
base plus stable, moins forte

[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, examen 2020-2021)

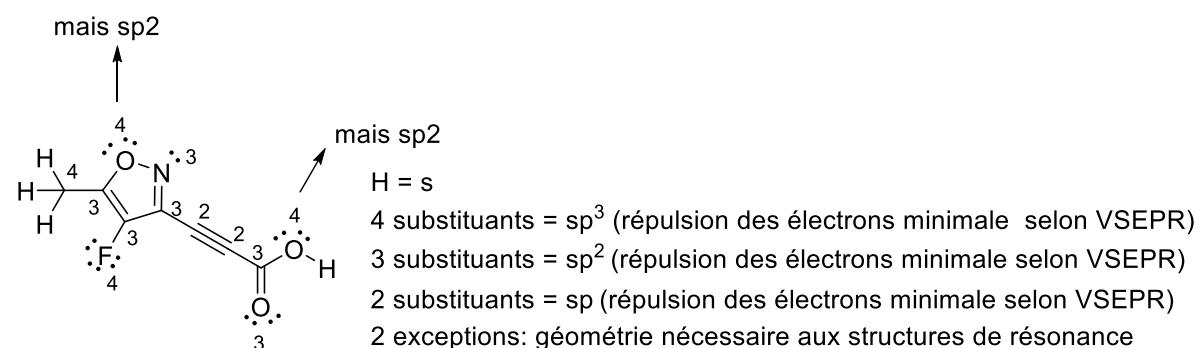
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. Indication: L'atome de fluor n'est pas une exception à VSEPR. (4 points)
- 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)
- 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 orbitalaires, 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)
- Le fait que l'atome de fluor 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)

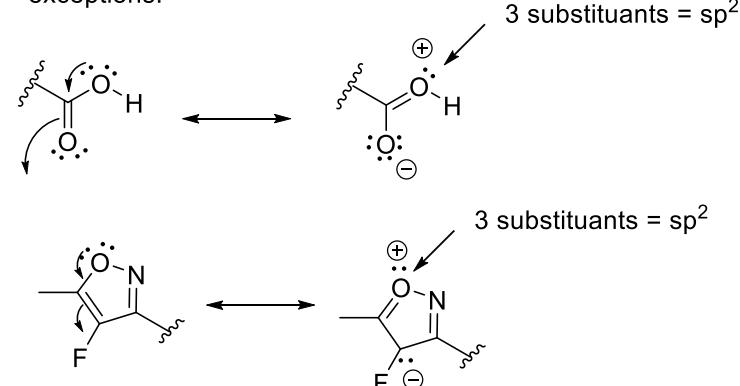


Réponses

1)



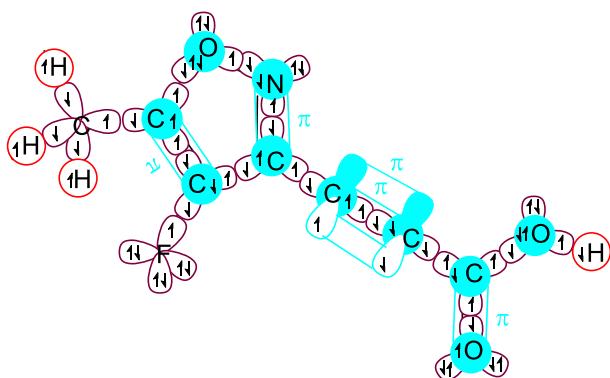
exceptions:



D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

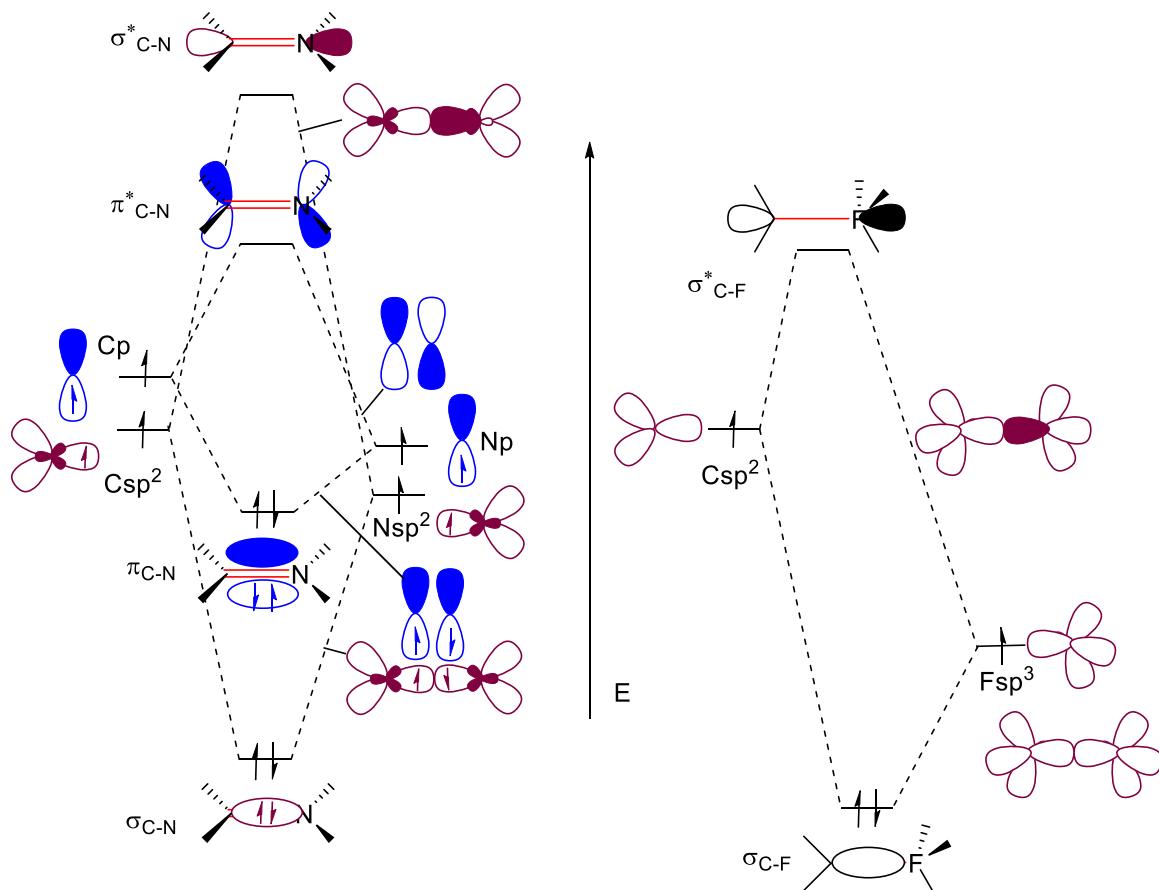
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

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)

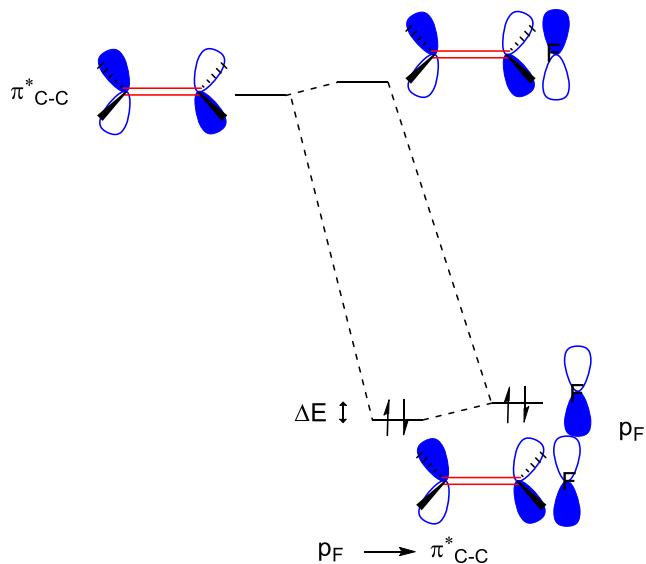


énergies orbitales: $Cp > Csp^2 > Np > Nsp^2 > Fsp^3$

"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 orbitalaire p_F vers π^*_{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 π^*_{C-C} est très grosse, et le gain d'énergie ΔE donc très petit. Celui-ci ne suffit pas à compenser le cout d'énergie pour passer de sp_3 à sp_2 .

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

Exercice 3 –Examen 2021-2022 (16 points)

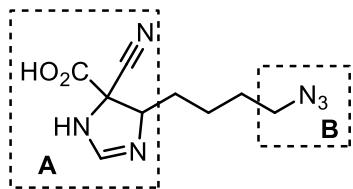
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

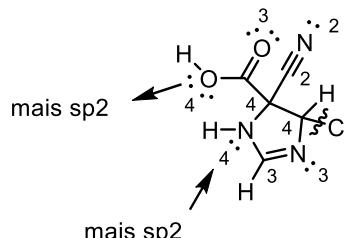
- Déterminer l'hybridation de tous les atomes inclus dans la partie A encadrée et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (4 points)
- Dessinez les interactions liantes entre les orbitales 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)
- 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)
- 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:

- 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)

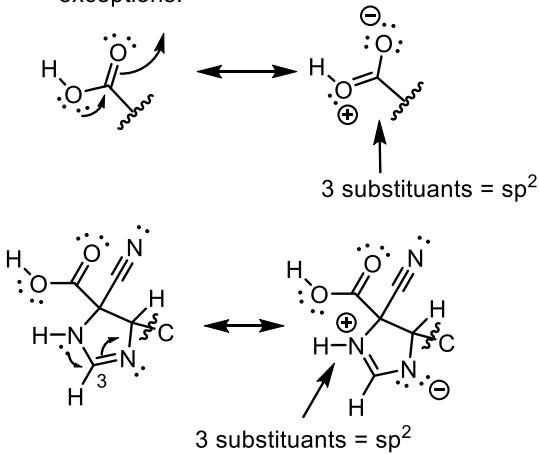


1)



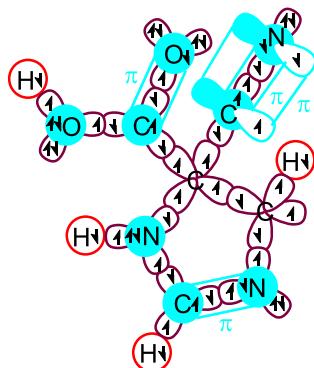
$H = s$
 4 substituants = sp^3 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)
 3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)
 2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)
 2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance

exceptions:



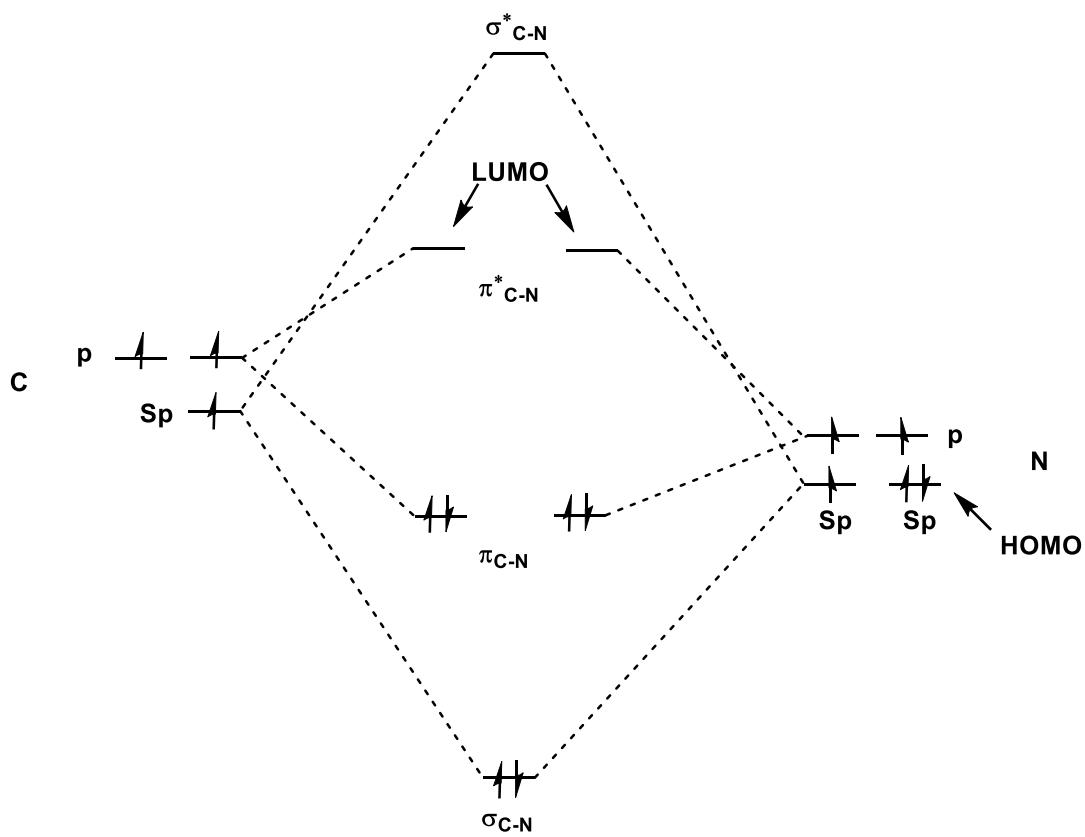
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

2)



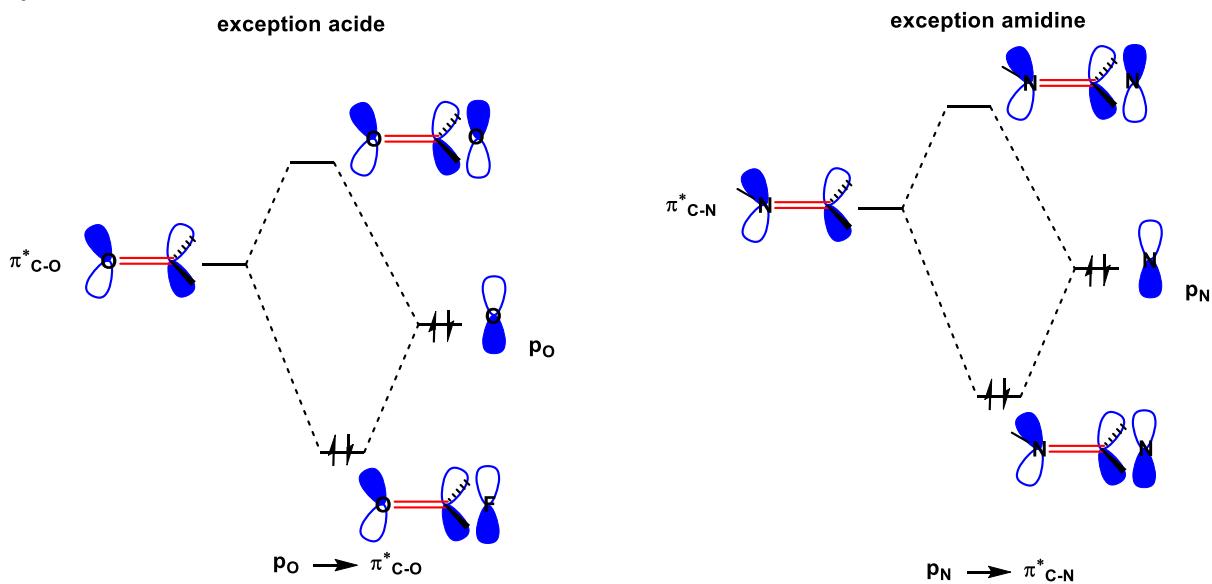
[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



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

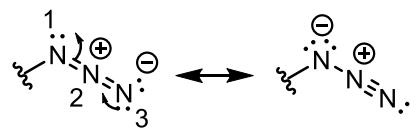
4)



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

[Barème: 2 points pour la structure des orbitales et interactions, 1 point 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

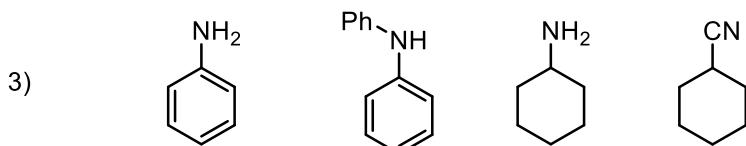
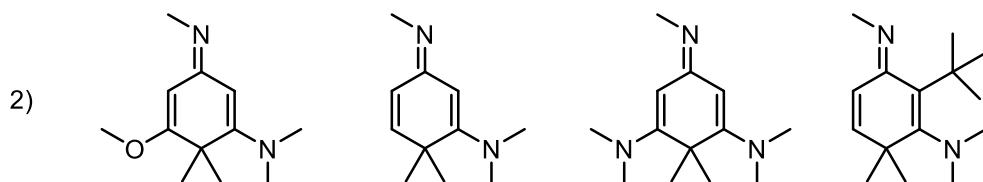
[Barème: 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la longueur de liaison avec justification]

Chimie Générale Avancée I
Exercices Séance n°5_17 décembre 2024- Solutions

Exercice 1 (12 points) Examen 2022-2023

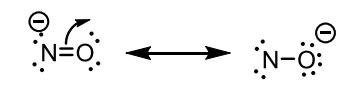
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

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

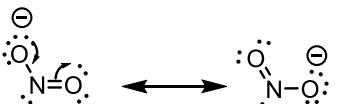


Commentaire général: on demande de classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc considérer une réaction chimique **qui ajoute un proton aux molécules dessinées**. Il est en général conseillé de considérer **d'abord le partenaire chargé, sauf si celui-ci perd une structure de résonance**.

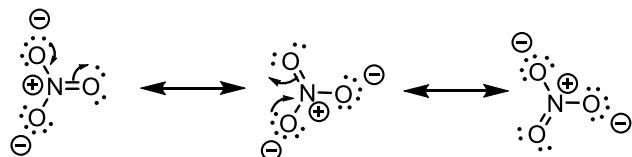
Réponses



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



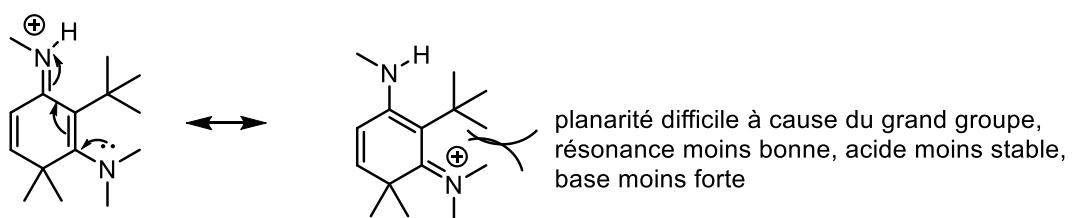
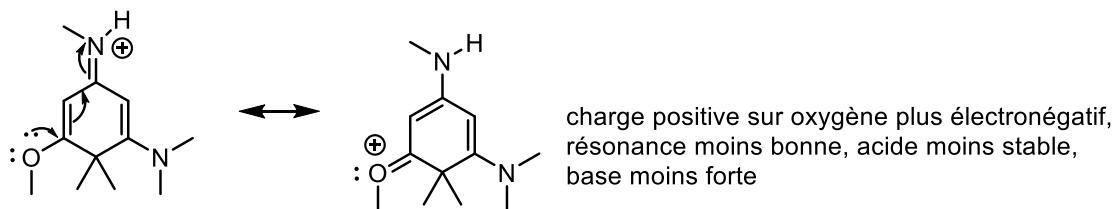
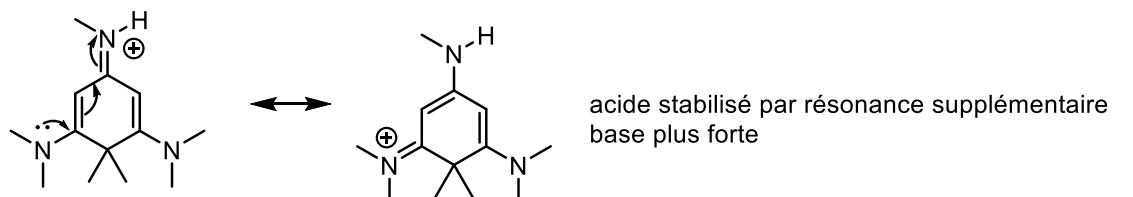
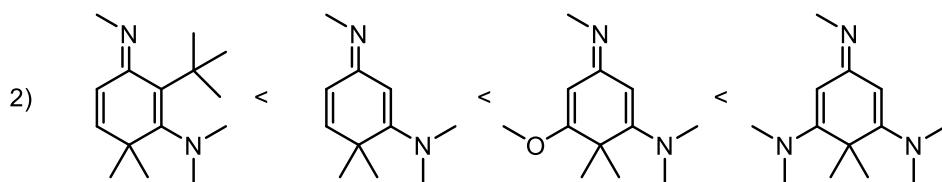
1 structure supplémentaire de résonance identique
base plus stable, moins forte



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

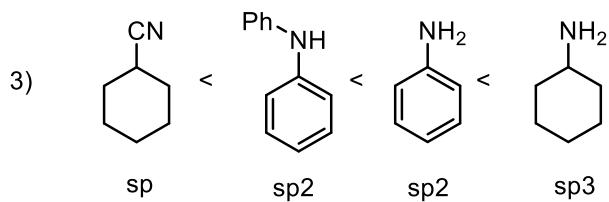
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]

Commentaire: Dans ce cas-là le proton s'ajouterai sur l'atome portant une charge négative complète sur la structure de résonance dominante, donc l'oxygène pour NO_3^- et NO_2^- et l'azote pour NO^- . Comme la base est chargée, il est conseillé de commencer directement par son analyse. Il faut en particulier reconnaître ici la situation idéale pour les structures de résonances d'un atome avec une paire d'électron adjacent à une liaison multiple (O adjacent à N=O). Comme nous avons ici des structures de résonances identiques, celles-ci seront très fortes et domineront les propriétés des molécules. Toute les autres structures de résonances possibles mais générant plus de charges ou moins d'octets ainsi que les effets inductifs peuvent donc être ignorés.

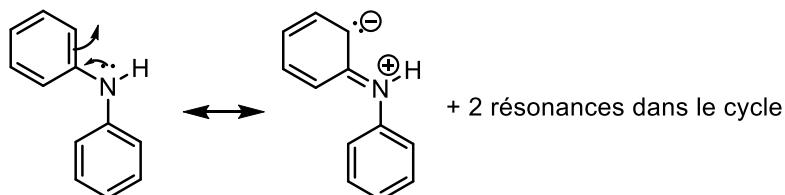


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet stérique]

Commentaire: Pour identifier la position basique, on regarde d'abord les paires d'électrons. L'azote étant moins électronégatif, ce sera la paire d'électrons de l'azote qui sera protonée. En protonant l'azote sur la double liaison, des structures de résonances sont possibles sur la forme acide, ce qui n'est pas le cas sur l'autre azote (au-début, il peut-être utile de dessiner la molécule protonnée sur l'autre azote pour s'en rendre compte, mais cela n'est pas exigé pour obtenir la totalité des points). A nouveau, il est conseillé de considérer d'abord la forme chargée, qui dans ce cas est l'acide au contraire du premier exercice. A nouveau, il faut considérer les paires d'électrons adjacentes aux systèmes de liaisons multiples pour identifier les résonances importantes. Pour donner la solution indiquée, il est essentiel de considérer les structures de résonances qui montrent une influence de la différence entre les molécules (ici les atomes de O et N). Bien sûr, beaucoup d'autres structures de résonances sont possibles, mais elles n'aideront pas à répondre à la question posée si elles sont identiques dans les 4 molécules.



effet d'hybridisation: stabilisation des électrons sp>sp²>sp³, électrons mieux stabilisés donc moins basique



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'hybridation avec justification]

Commentaire: Il y a ici uniquement une paire d'électron sur un azote, et donc un seul candidat logique pour une position basique. Il s'agit donc de protoner la paire d'électrons de l'azote. Une première différentiation est basée sur l'hybridisation comme indiqué: Dans le groupe nitrile, l'azote n'a que 2 substituants et est sp. Les azotes adjacents aux cycles benzènes pourront faire des résonances et seront donc une exception à VSEPR et hybridisé SP2. Pour la dernière molécule sans système de liaisons multiples, il n'y a pas de structures de résonances et donc une hybridisation SP3. Pour différencier les deux molécules SP2, on pourrait penser à considérer le partenaire chargé d'abord. Cependant dans ce cas ajouter un proton sur l'azote éliminerait la possibilité de faire des résonance (au contraire du deuxième exercice où les résonances n'étaient pas dérangées par la protonation). Il faut donc considérer exceptionnellement la forme neutre, et la molécule contenant 2 cycles benzènes a plus de possibilités de résonance, comme indiqué.

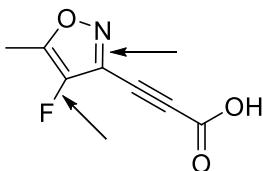
Exercice 2 (16 points, examen 2020-2021)

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 les exceptions au modèle VSEPR, justifiez-la/les sur la base de structures de résonance. Indication: L'atome de fluor 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 orbitalaires, les orbitales moléculaires ainsi que les énergies relatives. Dessinez les orbitales

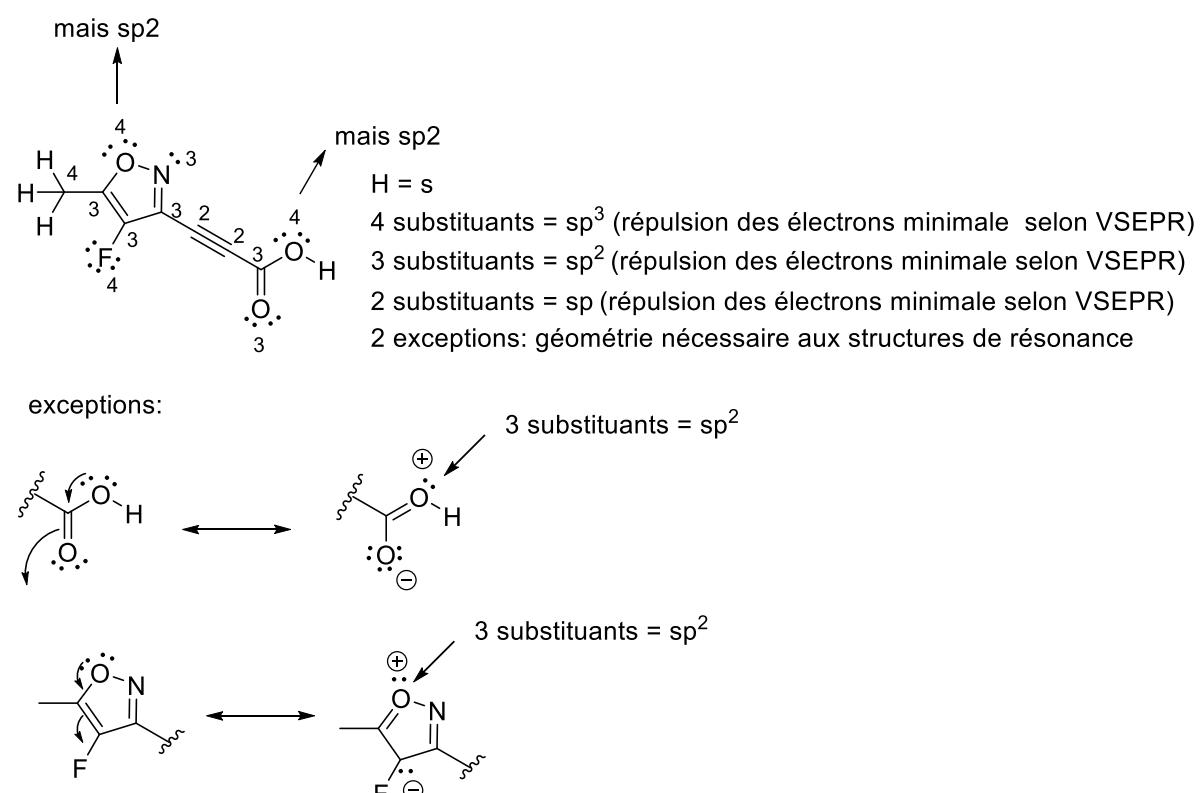
dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). (5 points)

4) Le fait que l'atome de fluor 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)



Réponses

1)

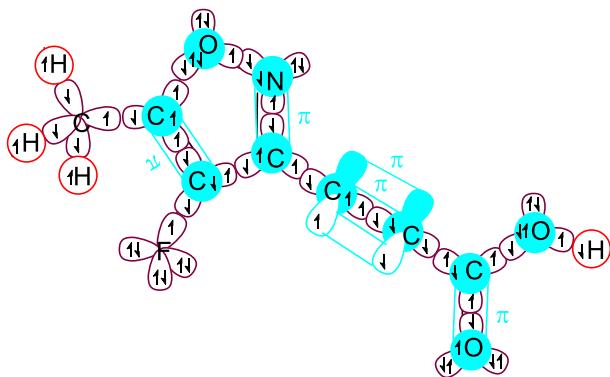


D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

[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]

Commentaires: Dans cette exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR et l'hybridisation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridisation. Il faut ensuite se concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridisés sp³ selon VSEPR pourraient favoriser une hybridisation SP² pour permettre des résonances. Ce sont en général des atomes portant une paire d'électrons adjacents à une liaison multiple. Il y a trois atomes dans ce cas: 2 oxygènes et le fluor, mais le fluor avait été indiqué comme n'étant pas une exception dans la donnée. Pour justifier une exception, il suffit de dessiner une structure de résonance, même si plusieurs sont possibles.

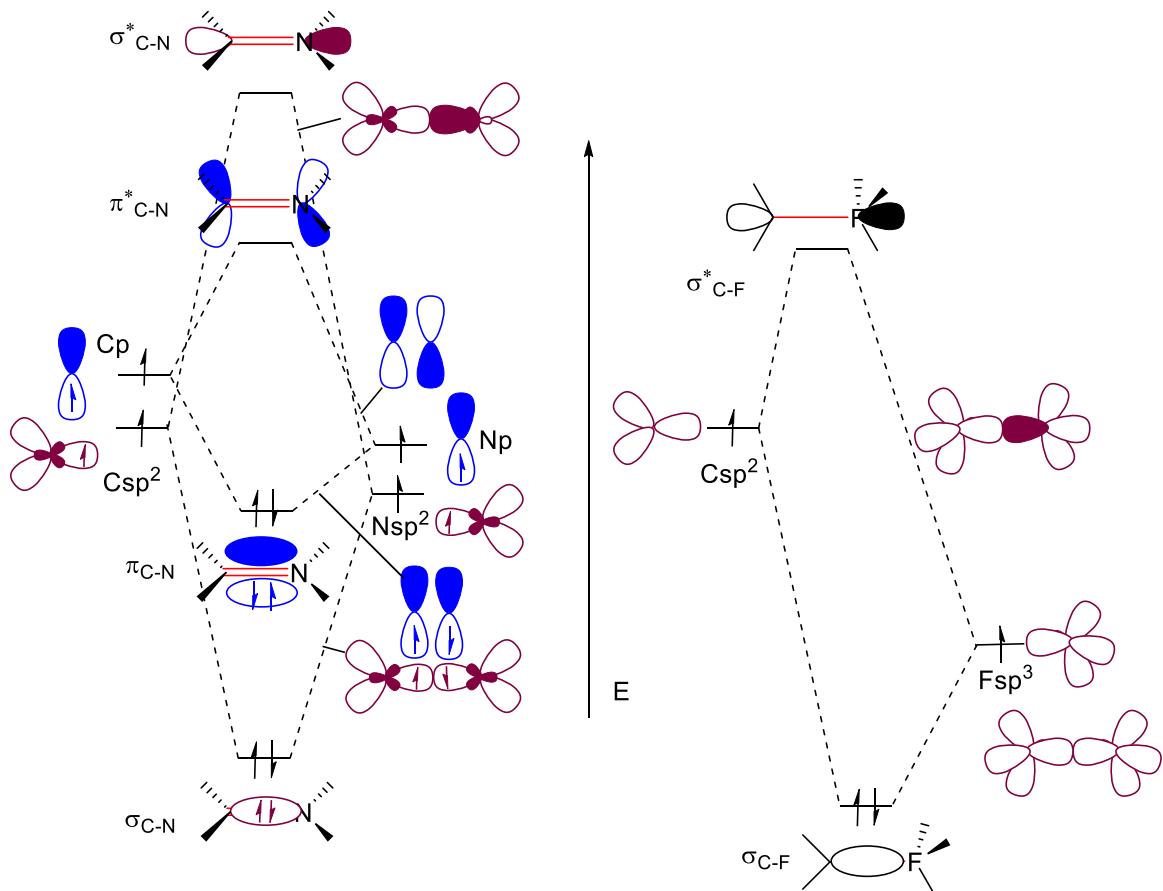
2)



[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.]

Commentaires: Une approche systématique comme faite en cours est recommandée: D'abord dessiner le système de liaisons sigma contenant les orbitales s, sp, sp² et sp³ dans le plan. Dessiner ensuite les orbitales p à 90° du plan, elles apparaissent à ce moment comme des cercles, sauf la deuxième orbitale p des atomes hybridisé sp qui doit se retrouver dans le plan. On peut ensuite indiquer les liaisons pi par rapport à la structure de résonance dominante, ici la molécule dessinée dans la donnée. La dernière étape est d'ajouter les électrons. Le mieux est de commencer d'ajouter les électrons dans les liaisons sigma et pi, un électron sur chaque atome, de spin opposés. Les paires d'électrons peuvent être ensuite ajoutées dans les orbitales restantes (sp², sp³ ou p selon les atomes).

3)



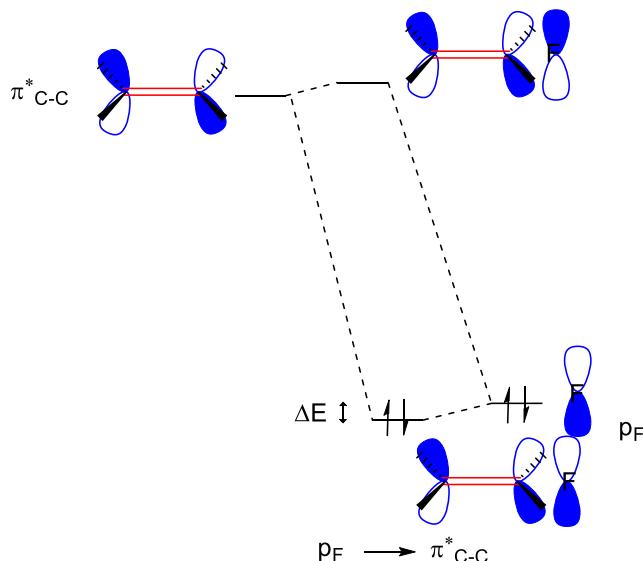
énergies orbitales: Cp > Csp₂ > Np > Nsp₂ > Fsp₃

"split": σ_{C-N} > σ_{C-F} > π_{C-N}

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

Commentaire: La structure des orbitales atomiques s'obtient de la question 2. Les énergies relatives des orbitales s'obtiennent d'abord en se basant sur l'électronégativité des atomes: C < N < F avec les atomes électronégatifs plus bas. A l'intérieur d'un même atome, les orbitales contenant plus de s sont plus basses (donc sp² plus bas que p). Les orbitales sp²/sp³ peuvent ensuite interagir pour former les liaisons sigma et les anti-liantes sigma*. Les orbitales p interagissent pour former les liaisons pi et les anti-liantes pi*. Il est important de se rappeler que la superposition des orbitales p entre elles est moins bonne, donc le split des orbitales pi et pi* est plus petit. En ce qui concerne les deux liaisons sigma, le split d'énergie est plus grand pour la liaison C-N, car les orbitales sont plus proches en énergie. Comme le split d'énergie est plus grand pour C-N, mais l'orbitale Fsp³ est plus basse en énergie au départ, la position relative en énergie des orbitales sigma(C-N) et sigma(C-F) **ne peut pas être prédite**.

4)



On s'attend à avoir une résonance/une interaction secondaire orbitalaire p_F vers π^*_{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 π^*_{C-C} est très grosse, et le gain d'énergie ΔE 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]

Commentaire: Les interactions secondaires peuvent être identifiées en dessinant les structures de résonance en partant du fluor vers la double liaison. Le départ des électrons donne la HOMO, qui est donc la paire d'électrons du fluor. Pour permettre l'interaction des orbitales, cette paire d'électrons doit se trouver dans une orbitale p. Le partenaire est la LUMO de la double liaison, donc l'orbitale π^* .

Exercice 3 –Examen 2021-2022 (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)

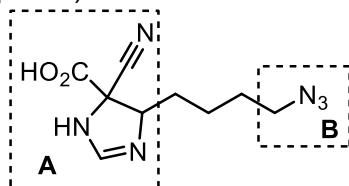
2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la partie A encadrée de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)

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)

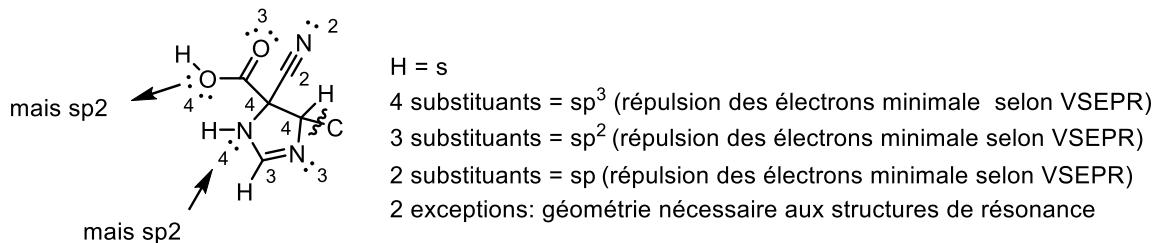
4) Justifier **une** exception au modèle VSEPR de votre choix à l'aide d'interactions orbitalaires secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitalaires. (3 points)

Uniquement pour la partie B encadrée de la molécule:

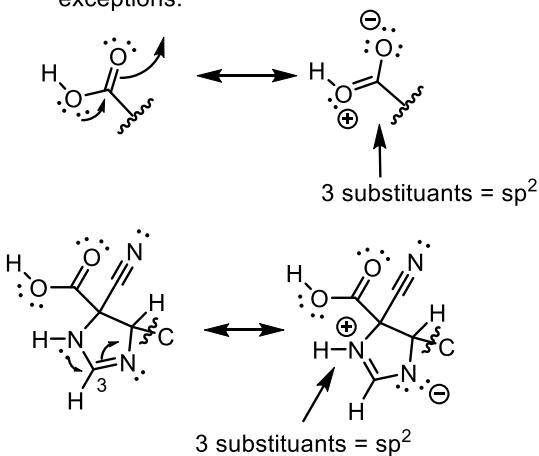
5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)



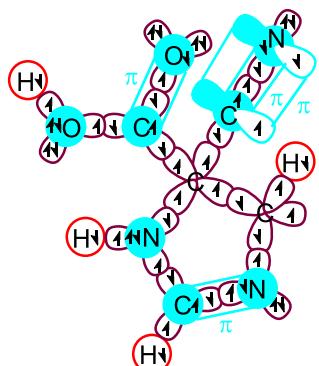
exceptions:



[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]

Commentaires: Dans cette exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR et l'hybridisation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridisation. Il faut ensuite se concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridisés sp^3 selon VSEPR pourraient favoriser une hybridisation sp^2 pour permettre des résonances. Ce sont en général des atomes portant une paire d'électrons adjacents à une liaison multiple. Il y a deux atomes dans ce cas: un oxygène et un azote. Pour justifier une exception, il suffit de dessiner une structure de résonance.

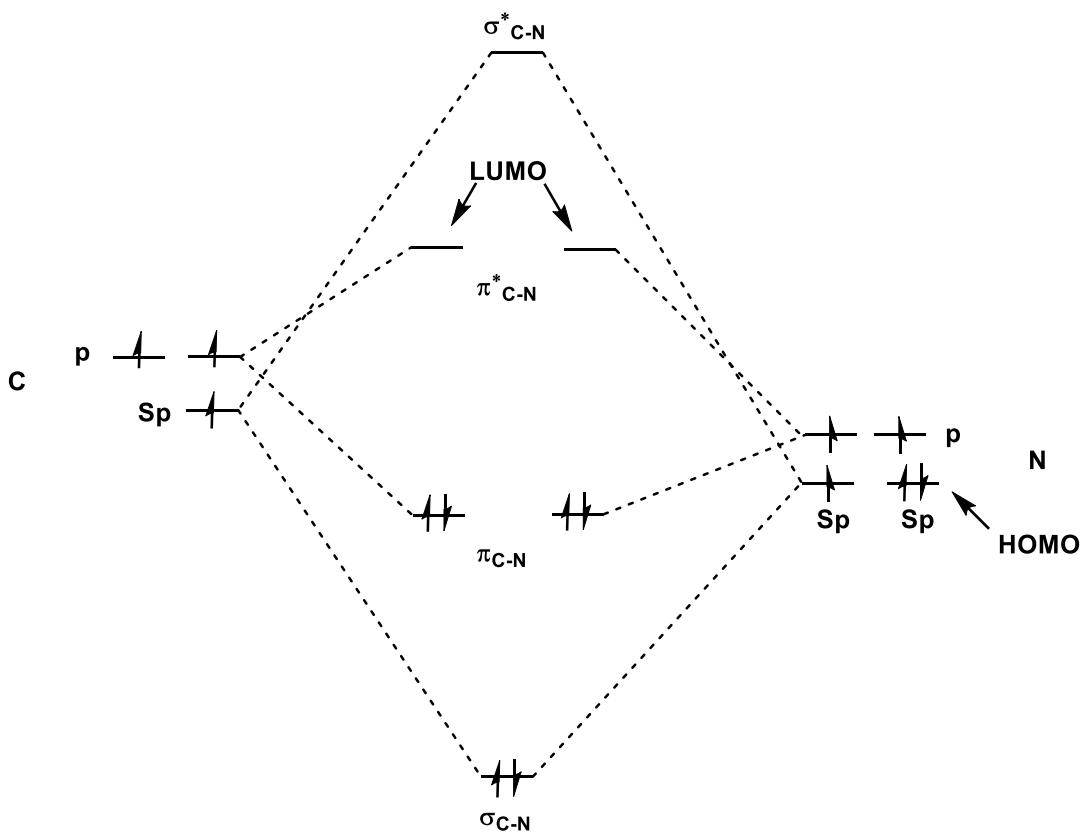
2)



[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.]

Commentaires: Une approche systématique comme faite en cours est recommandée: D'abord dessiner le système de liaisons sigma contenant les orbitales s, sp, sp₂ et sp₃ dans le plan. Dessiner ensuite les orbitales p à 90° du plan, elles apparaissent à ce moment comme des cercles, sauf la deuxième orbitale p des atomes hybridisés sp qui doit se retrouver dans le plan. On peut ensuite indiquer les liaisons pi par rapport à la structure de résonance dominante, ici la molécule dessinée dans la donnée. La dernière étape est d'ajouter les électrons. Le mieux est de commencer d'ajouter les électrons dans les liaisons sigma et pi, un électron sur chaque atome, de spin opposés. Les paires d'électrons peuvent être ensuite ajoutées dans les orbitales restantes (sp, sp₂, sp₃ ou p selon les atomes).

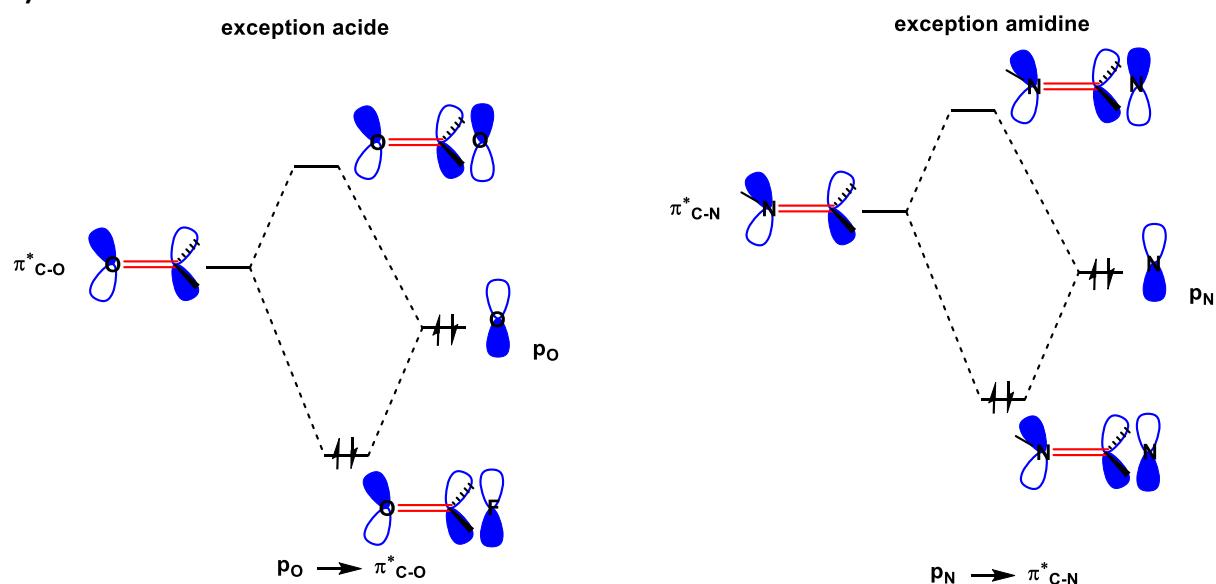
3)



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

Commentaire: ici seules les énergies sont demandées. Basée sur l'électronégativité, toutes les orbitales de N sont plus basses que celles de C. A l'intérieur du même atome, les orbitales contenant plus de s sont plus basses, donc sp plus bas que p. Les orbitales sp se combinent pour former une liaison sigma et une anti-liante sigma*. L'autre orbitale sp du C est utilisée pour une liaison sigma avec un autre carbone, tandis que l'autre orbitale sp du N contient la paire d'électrons. Les orbitales p se combinent ensuite pour former les 2 orbitales pi et les anti-liantes pi* de la triple liaison. Il est important de se rappeler que la superposition des orbitales p entre elles est moins bonne, donc le split des orbitales pi et pi* est plus petit. Le gain d'énergie pour former une liaison sigma ou pi est significatif et domine sur les effets d'électronégativité ou de fraction s à l'intérieur des atomes: il est donc important de placer toutes les orbitales moléculaires liantes plus bas que les orbitales atomiques. Ce schéma permet d'identifier la HOMO comme étant la paire d'électrons sur l'azote, et la LUMO comme étant les orbitales pi*.

4)

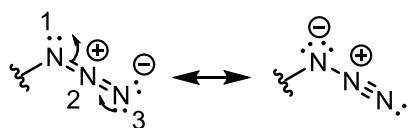


La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp², pas sp³

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

Commentaire: Les interactions secondaires peuvent être identifiées en dessinant les structures de résonance en partant de la paire d'électrons de l'hétéroatome vers la double liaison. Le départ des électrons donne la HOMO, qui est donc la paire d'électrons sur l'hétéroatome. Pour permettre l'interaction des orbitales, cette paire d'électrons doit se trouver dans une orbitale p et l'atome donc être hybridisé sp². Le partenaire est la LUMO de la double liaison, donc l'orbitale pi*. Cette situation se retrouve pour les deux cas indiqués dans la solution et également identifiés dans la partie 1.

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]

Commentaires: Pour respecter la règle de l'octet, il n'est pas possible de dessiner l'azoture sous forme neutre (il y a une structure de résonance neutre, mais elle ne respecte pas l'octet sur un azote et est donc moins importante). La formation d'un petit cycle est en théorie une alternative possible, mais qui peut être négligée pour des raisons d'instabilité. Les deux structures dessinées sont les seules respectant l'octet sur tous les atomes et ne générant que deux charges, et leur analyse suffit. Les deux structures sont d'importance comparable et on peut donc estimer qu'elles auront une contribution similaire. Si l'on définit l'ordre de liaison comme étant: simple = 1, double = 2, triple = 3, on aura donc approximativement 1.5 pour la liaisons N1-N2 et 2.5 pour la liaison N2-N3.