

Cours Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance 21 novembre 2025

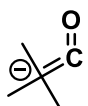
Exercice 1 (15 points)

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)



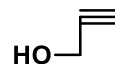
acétaldehyde



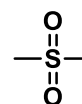
une cétène



diéthyl d'éther



alcool propargylique



diméthyl 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 C_3H_5F . (11 points)

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)

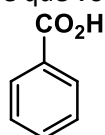
Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet. Pour ceux/celles qui veulent aller plus loin: comment corriger la formule en cas d'éléments pouvant excéder l'octet?

Exercice 3 (15 points)

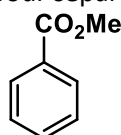
Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

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)

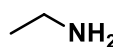
Décrivez la procédure que vous utiliseriez pour séparer les molécules (3 points).



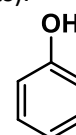
Acide benzoïque

 $pK_a = 4.2$


Methyl benzoate

 $pK_a > 40$


Ethyl amine

 $pK_{aH} = 11$


Phenol

 $pK_a = 10$

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

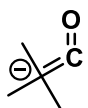
Solutions Exercices_Séance n°1_21 novembre 2025

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)



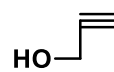
acétaldehyde



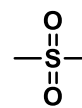
une cétène



diéthyl d'éther

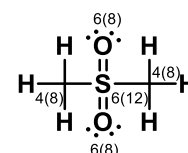
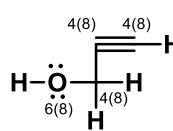
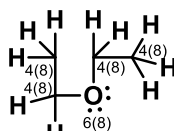
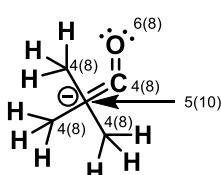
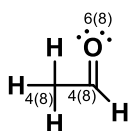


alcool propargylique

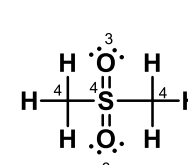
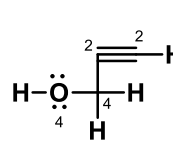
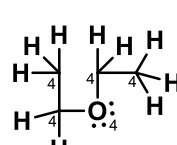
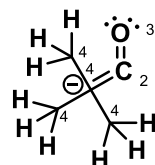
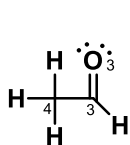


diméthyl sulfone

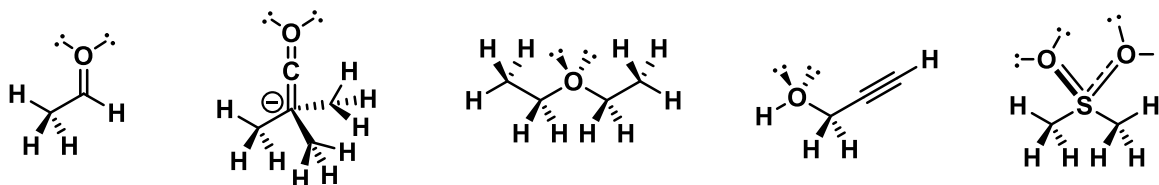
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seuls les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (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)

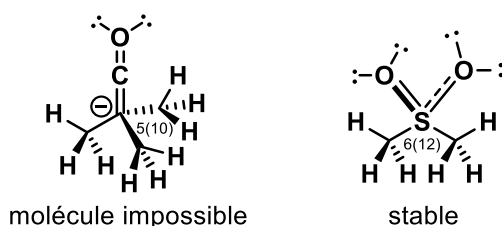


Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 substituants = linéaire). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaînes est la structure en zig-zag ci-dessous.



[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)

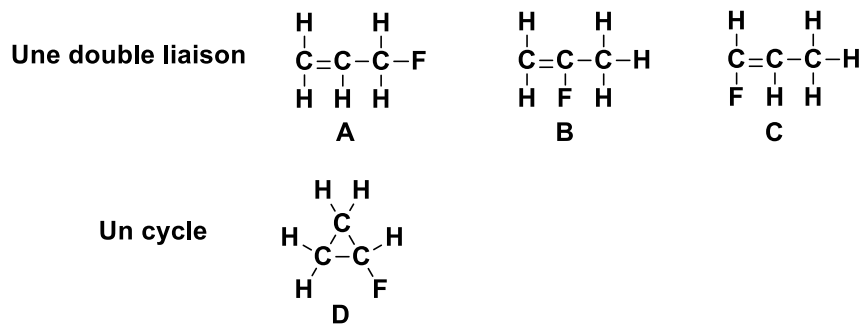
a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution pour la formule brute C_3H_5F . (11 points).

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]

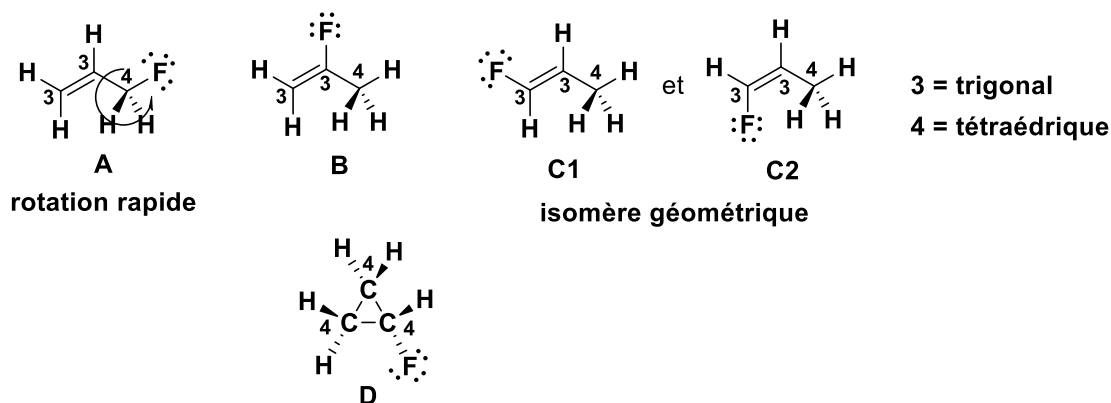
Etape 3 : Dessiner les connectivités possibles :



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'isomérisie 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.

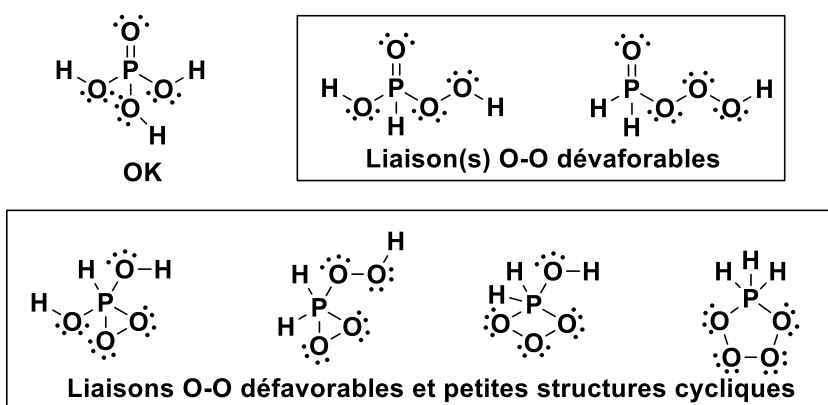
De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3^{ème} rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième 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 !)

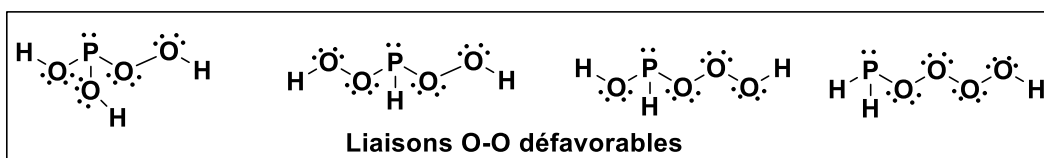
Finalement, un autre fait important non discuté en cours est que les liaisons entre atomes de taille très différentes sont faibles et défavorables (liaison P-H), ce qui renforce encore l'instabilité de certains isomères.

[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.]

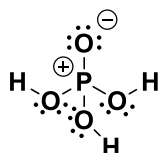
1) Avec 5 liaisons et sans paire d'électrons sur P (possible pour la 3ème rangée!).



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



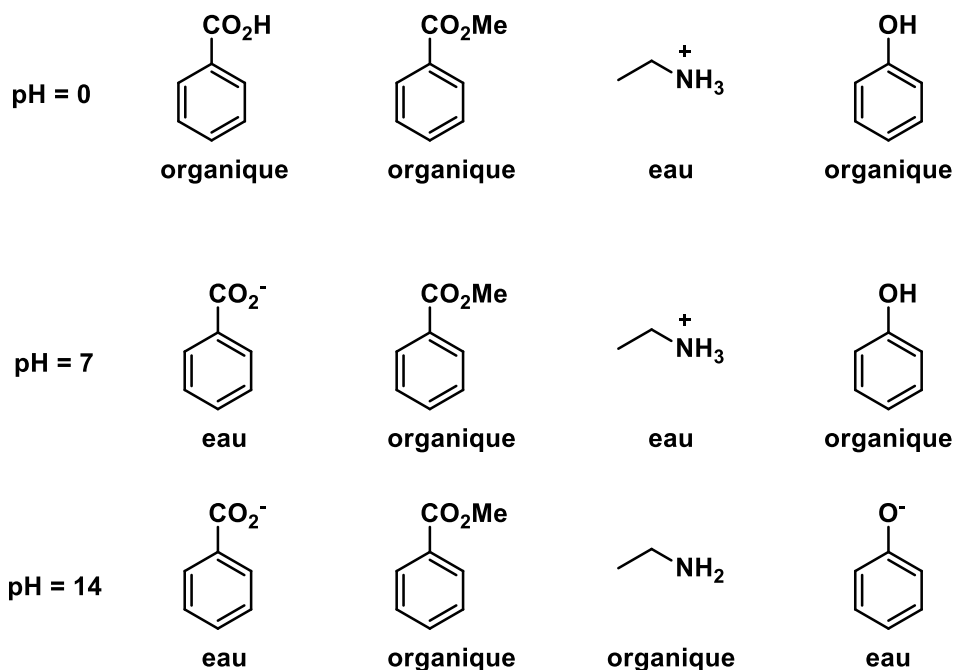
Structure de résonance également correcte mais moins importante:



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 déprotonée 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 méthyl benzoate, qui peut être récupéré pur après évaporation.

[barème : 3 points]

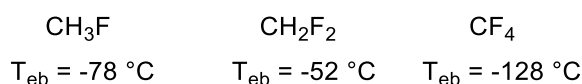
EPFL ISIC Téléphone +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 Bât BCH 4306 Site web : <http://lcsso.epfl.ch>
 CH 1015 Lausanne

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices_Séance n°2, 28 novembre 2025

Exercice 1 (13 points)

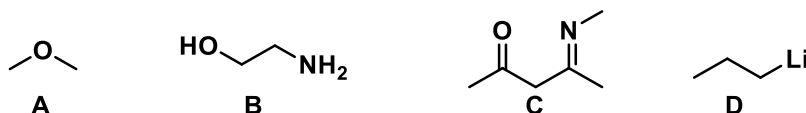
Pour les 3 composés suivants :

- 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)



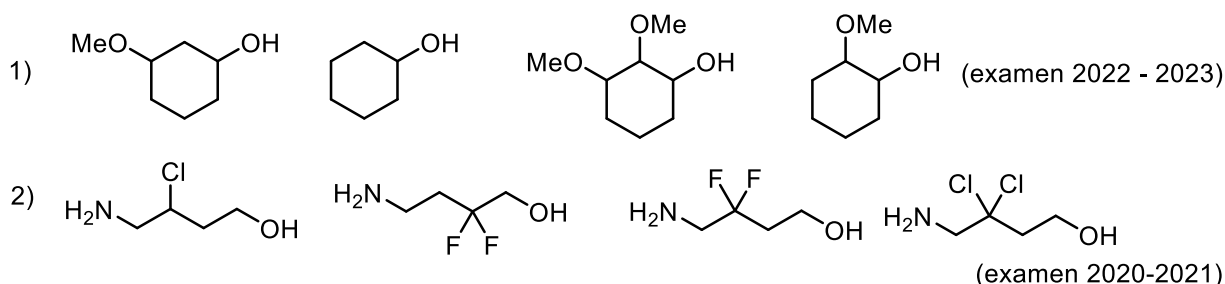
Exercice 2 (36 points)

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, classer-les en classes I, II ou III. Si vous avez plusieurs positions dans la même classe, déterminer leur force relative et justifier votre choix.

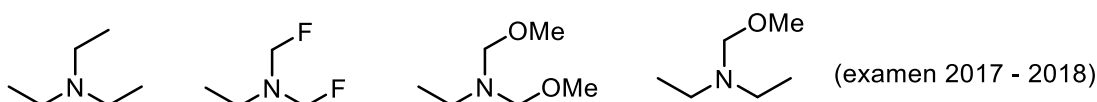


Exercice 3 (12 points)

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)



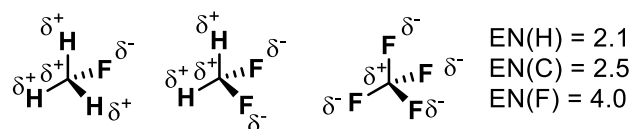
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale I, Partie Organique
Exercices_Séance n°2, 28 novembre 2025 - Solutions

Exercice 1 (13 points)

Pour les 3 composés suivants :

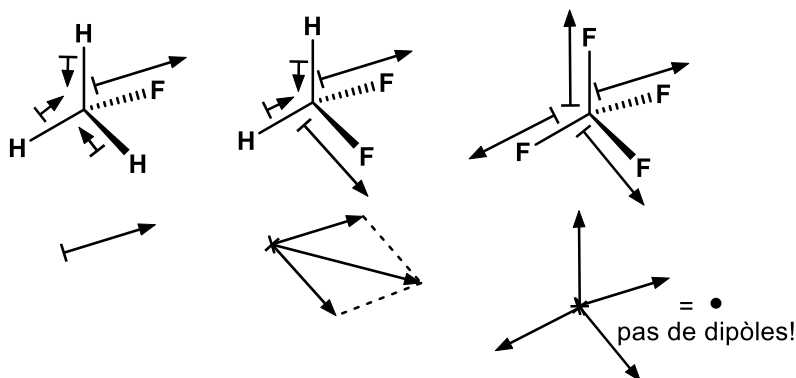
1) Dessiner la structure en 3 dimensions avec les charges partielles induites par l'électronégativité des atomes. (3 points)



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

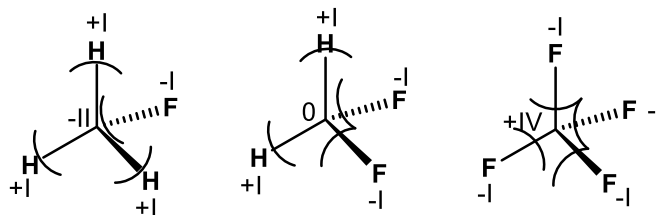
En utilisant la notation de Lewis et les électronégativités des atomes, on obtient les charges partielles indiquées. Pour déterminer la charge partielle sur un atome donné, c'est la liaison la plus polaire qui est déterminante.

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)



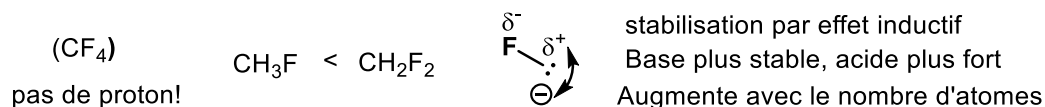
La polarisation est plus forte entre le fluor et le carbone ($\Delta EN = 1.5$), qu'entre le carbone et l'hydrogène ($\Delta EN = 0.4$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que le CF_4 n'a pas de dipôle global.

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



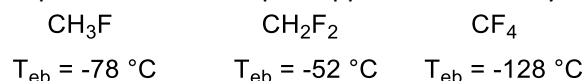
L'état d'oxydation peut ensuite être déterminé en attribuant dans chaque liaison les deux électrons à l'atome le plus électronégatif. L'état d'oxydation correspond ensuite à la différence par rapport à la valence (4 électrons pour C, 1 pour H, 7 pour F).

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 :

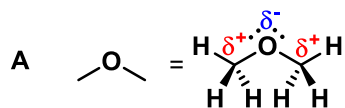
- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmentent avec la surface des molécules, donc avec leur taille. Les masses moléculaires de 34, 52 et 88 donnent une première idée de la taille, car toutes les molécules ont le même nombre d'atomes.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possible 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)

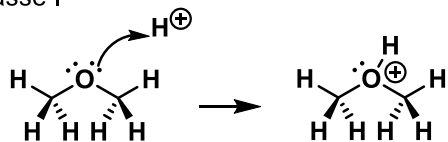
Pour les molécules suivantes, déterminer les positions nucléophiles et électrophiles. Dessiner le flux des électrons avec des flèches pour les réactions avec H^+ comme électrophile et OH^- comme nucléophile. S'il y a plusieurs positions nucléophiles/électrophiles, déterminer leur ordre d'importance.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





1) Comme nucléophile

classe I



(2 points)

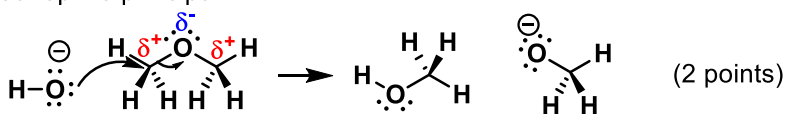
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

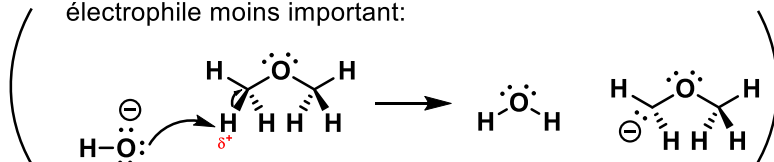
Pas de classe I, II

classe III

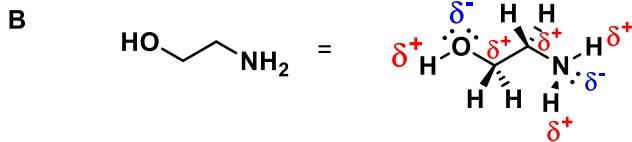
électrophile principal



électrophile moins important:

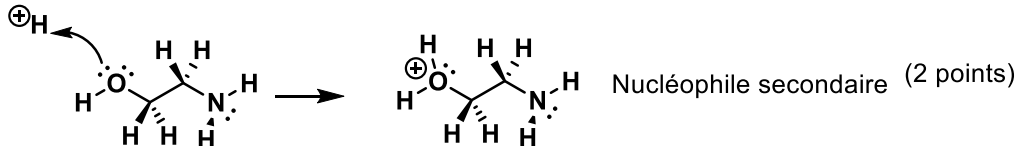
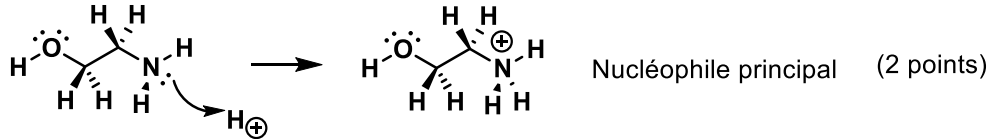


L'attaque sur la liaison C-O est favorisée, car elle est plus polarisée que la liaison C-H ($EN(C) = 2.5$, $EN(O) = 3.5$, $EN(H) = 2.1$, $\Delta EN(C/H) = 0.4$, $\Delta EN(C/O) = 1.0$). De plus, la charge moins se trouve sur un oxygène plus électronégatif après la réaction, qui stabilise mieux les électrons. (1 point)



1) Comme nucléophile

classe I



N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif ($EN(O) = 3.5$, $EN(N) = 3.0$). 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)

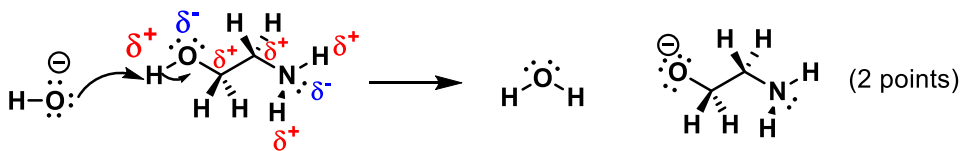
pas de classe II/III

2) Comme électrophile

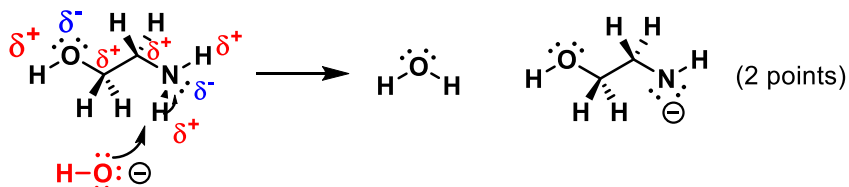
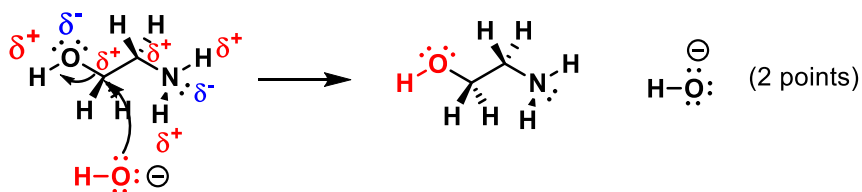
Pas de classe I, II

L'analyse est ici plus compliquée, on a les différences 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

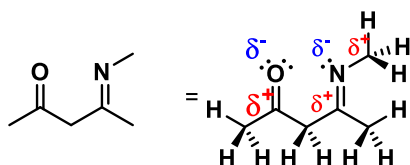


Ces 2 positions sont certainement moins électrophiles et il y a peu de différence de polarisation entre elles.

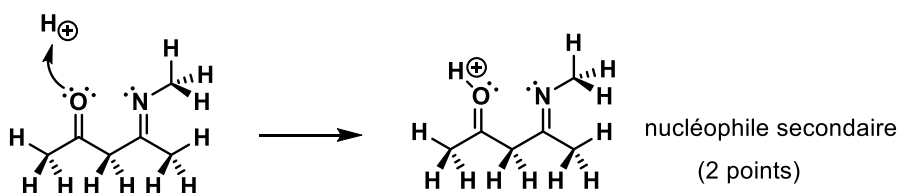
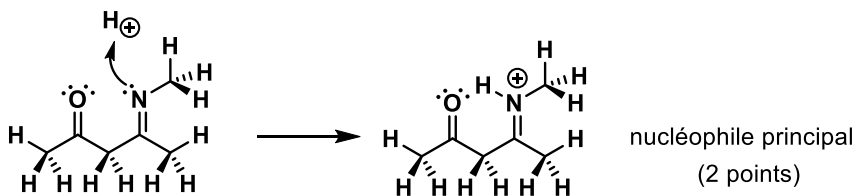
La seconde réaction sur l'azote est probablement moins favorable, car la charge négative se retrouve sur un azote moins électronégatif.

(1 point)

C

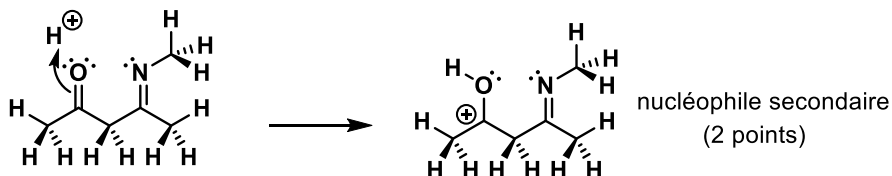
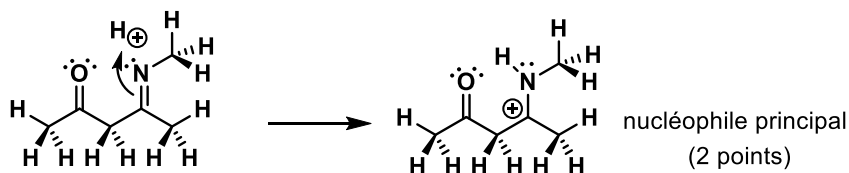


1) Comme nucléophile
classe I



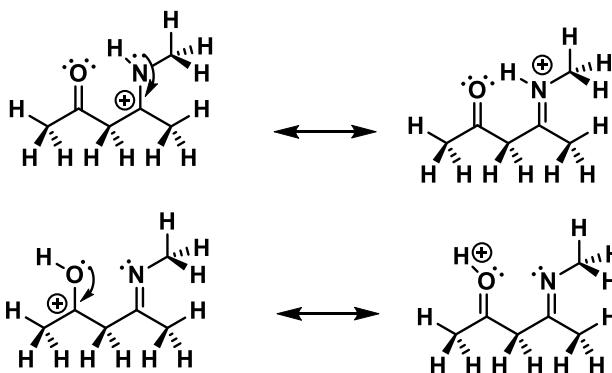
N est le nucléophile le plus fort, car il est moins électronégatif. La charge positive après la réaction est mieux stabilisée sur l'azote. Cet effet domine sur la charge partielle négative légèrement plus élevée sur l'oxygène.
(1 point)

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.

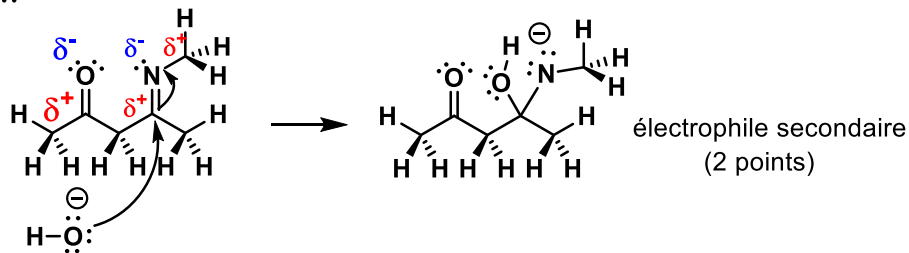
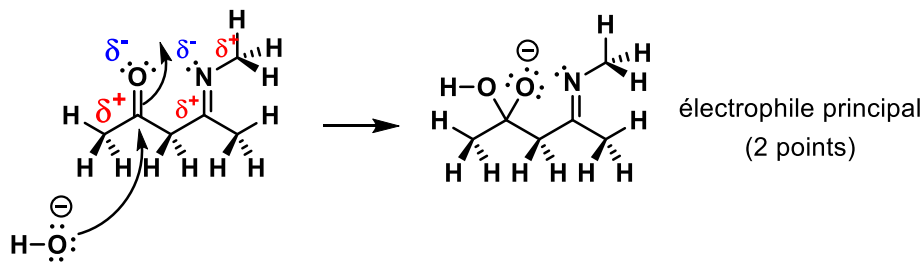
Remarque: dans ce cas particulier les 2 types de nucléophiles conduisent aux mêmes produits, car les électrons peuvent se délocaliser par résonance. Cela sera discuté dans le chapitre 4 du cours.
(1 point)



2) Comme électrophile

Pas de classe I

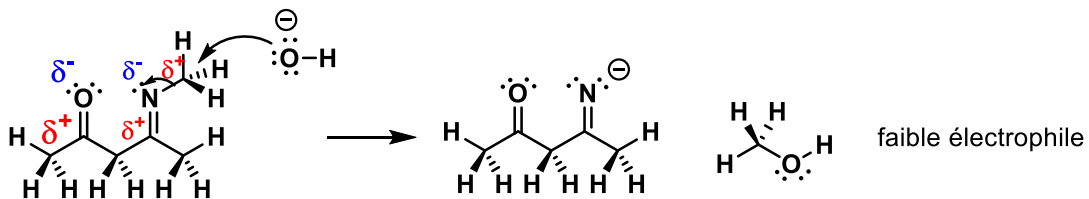
Classe II



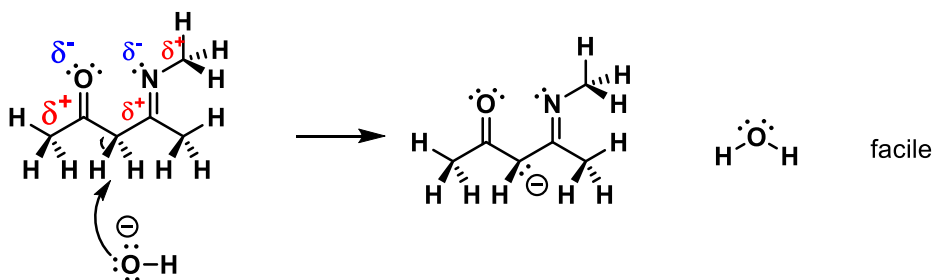
La réaction avec le carbonyl est favorisée à cause de la plus forte polarisation et de la stabilisation de la charge négative sur l'oxygène plus électro-négatif.
(1 point)

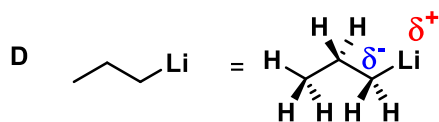
Classe III

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



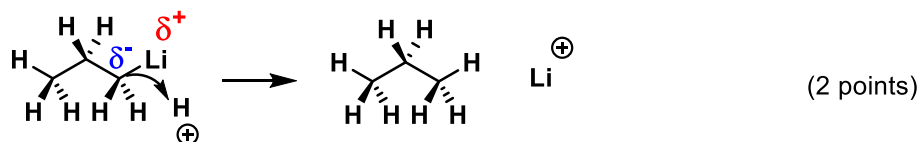
Une des liaisons C-H réagit cependant de façon aisée. Cela ne peut pas être expliqué par l'électronégativité des atomes. La stabilisation de la charge négative est due à la présence de structures de résonances, que nous verrons au chapitre 4.





1) Comme nucléophile

Pas de classes I et II.
classe III

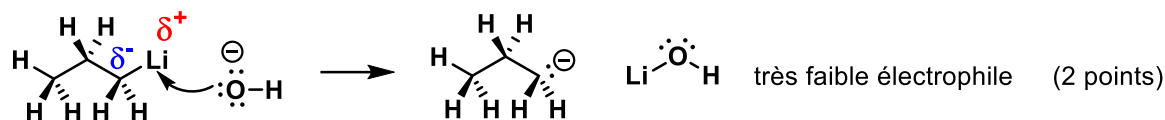


La liaison C-Li très polarisée est un cas rare de nucléophile de classe III.

2) Comme électrophile

Pas de classes I et II

Classe III

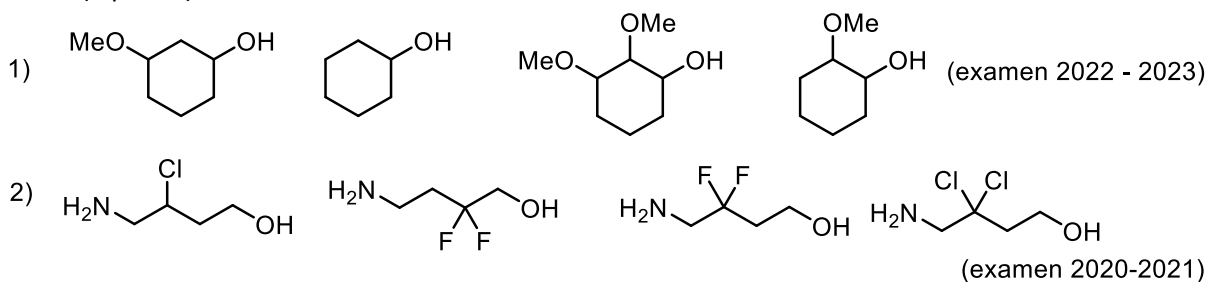


Seule la liaison Li-C est polarisée de manière significative. Cependant, la réaction conduit à une charge négative sur un carbone, beaucoup moins favorable que la situation de départ avec une charge sur l'oxygène plus électro-négatif. De manière générale, le caractère électrophile de cette molécule peut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

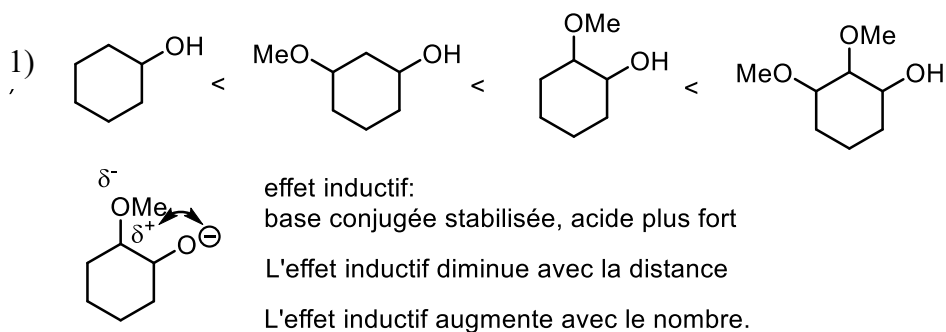
Exercice 3 (12 points)

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 ! Sous commentaire vous trouverez un descriptif plus détaillé comment arriver à la solution, mais celui-ci n'est pas demandé à l'examen.

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



Réponses

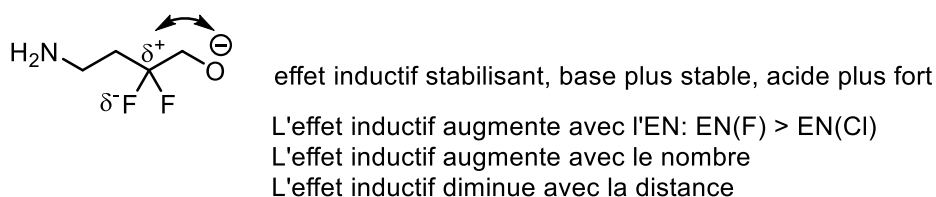
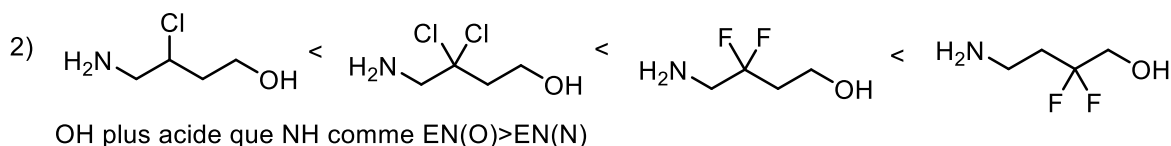


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 points pour l'effet inductif avec le dessin, 1 point pour l'effet de distance, 1 point pour l'effet de nombre]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, car on a uniquement des liaisons C-H et O-H. Comme O est plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre et la position des groupe OMe. Comme ces groupes ne sont pas liés au proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme basique chargée négativement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-O la plus proche du groupe OH. **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge négative aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins déstabilisante. On a ici une interaction plus/moins qui stabilise la base, rendant donc l'acide plus fort.

L'effet inductif diminue avec la distance et augmente avec le nombre d'interactions, conduisant à l'ordre correct : D'abord la molécule sans groupe OMe, ensuite celle avec le OMe plus éloigné, ensuite celle avec le groupe OMe plus proche et finalement celle avec 2 groupes OMe.]



[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]

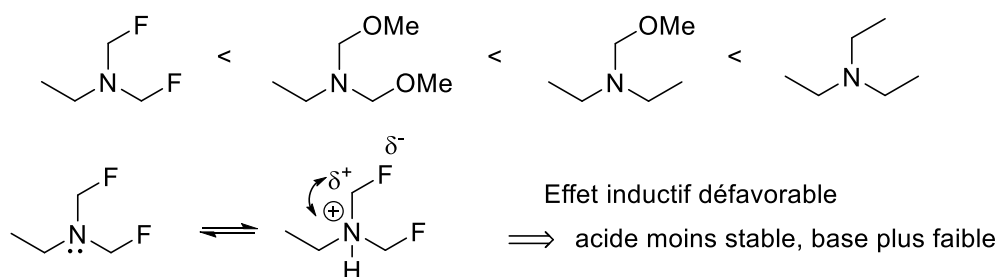
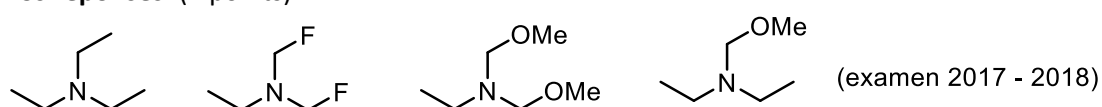
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici on a des liaisons C-H, N-H et O-H. Comme O est le plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre, la position et l'électronégativité des groupe F et Cl. Comme ces groupes ne sont pas liés au

proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme basique chargée négativement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-Cl ou C-F la plus proche du groupe OH. **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge négative aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins déstabilisante. On a ici une interaction plus/moins qui stabilise la base, rendant donc l'acide plus fort.

L'effet inductif diminue avec la distance et augmente avec le nombre d'interactions et l'électronégativité des substituants, conduisant à une plus forte charge partielle. On obtient alors l'ordre indiqué: D'abord la molécule avec un seul atome de chlore moins électronégatif plus éloigné, puis celle avec 2 chlores à la même distance, puis celle avec 2 fluores plus électronégatifs à la même distance, puis celle avec 2 fluores plus proche.]

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

\Rightarrow acide plus stable avec OMe, base plus forte

Effet inductif augmente avec le nombre

\Rightarrow 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]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur N, O et F. Comme N est le moins électronégatif, les électrons sont plus hauts en énergie et plus nucléophiles/basiques. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position basique, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une paire d'électrons sur N.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont le nombre et l'électronégativité des groupe CH_3 , OMe et F. Comme ces groupes ne sont pas liés au proton, on doit considérer un effet inductif indirect. Cet effet se voit mieux sur les molécules chargées, donc on dessine l'effet sur la forme acide chargée positivement. Il faut ensuite indiquer les charges partielles sur la liaison C-F ou C-O la plus proche du N (pas de charge partielle dans le cas de C-C). **La charge partielle la plus proche** le long des liaisons de la charge positive aura l'effet le plus fort. Une interaction plus/moins est stabilisante, une interaction plus/plus ou moins/moins

déstabilisante. On a ici une interaction plus/plus qui déstabilise l'acide, rendant donc la base moins forte.

L'effet inductif augmente avec le nombre d'interactions et l'électronégativité des substituants, conduisant à une plus forte charge partielle. On obtient alors l'ordre indiqué: D'abord la molécule avec 2 groupes F plus électronégatifs, puis celles avec 2 groupes OMe d'électronégativité intermédiaire, puis celle avec un seul groupe OMe et finalement celle avec uniquement des groupes CH₃.]

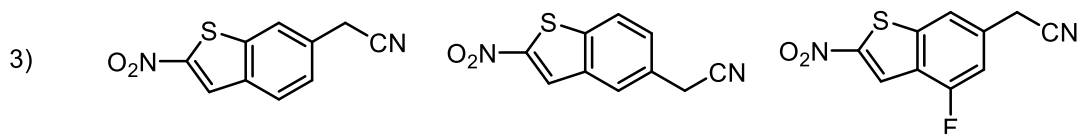
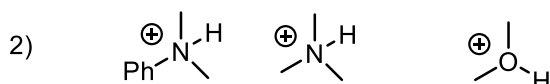
EPFL ISIC
 Prof. Jérôme Waser
 Bât BCH 4306
 CH 1015 Lausanne

Téléphone +4121 693 93 88
 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 Site web : <http://lcs0.epfl.ch>

Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°3, 5 décembre 2025

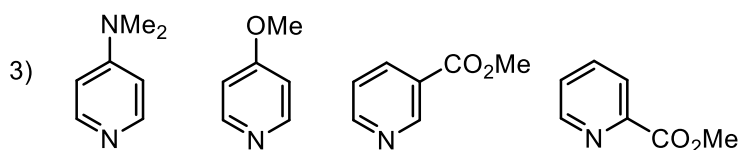
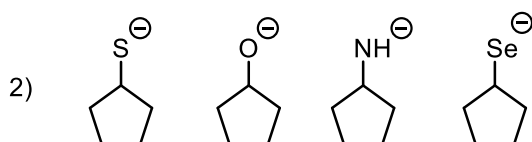
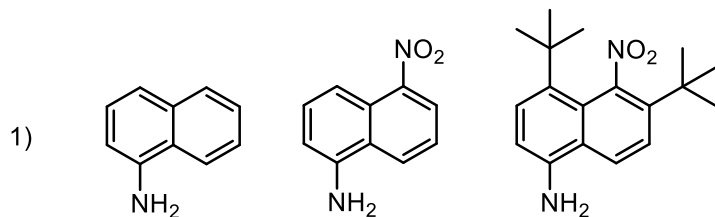
Exercice 1 (12 points, examen 2023-2024)

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)

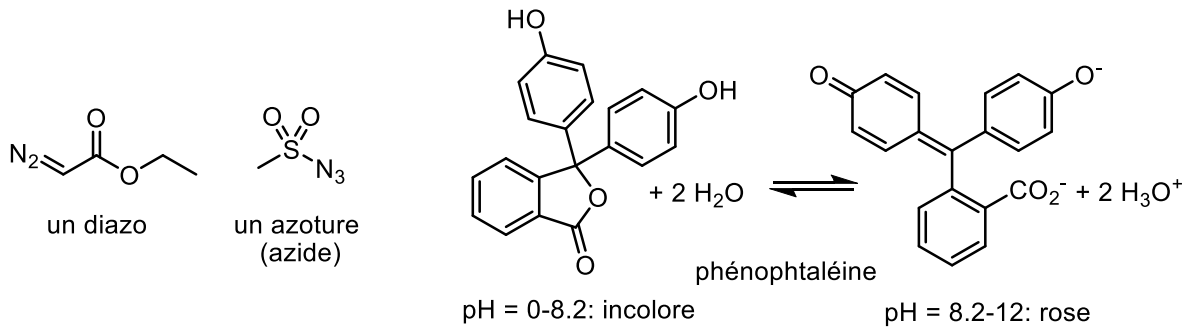
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Exercice 3 (13 points)

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

2) La phénophtaléine 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 phénophtaléine) (4 points)



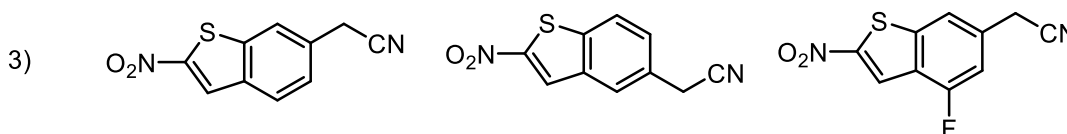
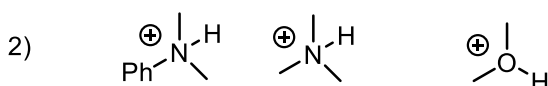
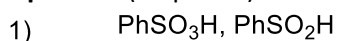
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 1402 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°3, 5 décembre 2025 Solutions

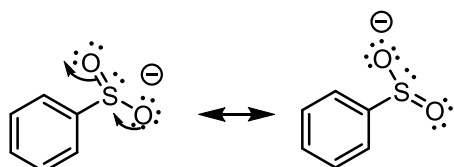
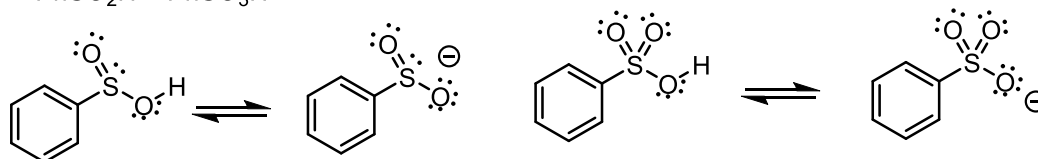
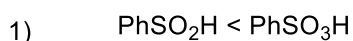
Exercice 1 (12 points)

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 ! La description plus détaillée en commentaire est ajoutée uniquement pour aider la compréhension.

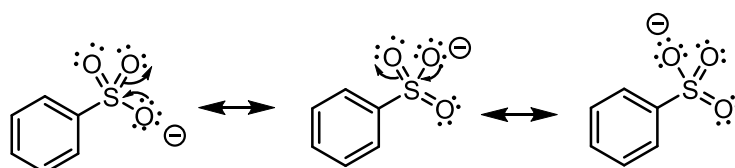
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Réponses



2 structures de résonances sur la base

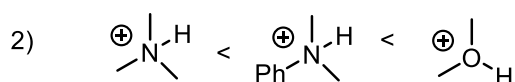


3 structures de résonance sur la base: base plus stable, acide plus fort

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

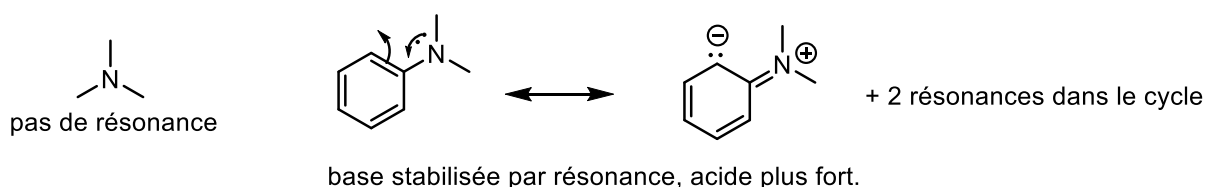
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. La première difficulté consiste à dessiner la structure de Lewis correct : Ph est l'abréviation pour un groupe benzène. Le soufre étant dans la 3^{ème} période, on doit privilégier les formes neutres, même si celle-ci dépassent l'octet. En règle général, il faut ensuite éviter la formation de liaisons O-O et gros atome-H (ici S-H) pour trouver l'isomère de constitution le plus stable. Il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, car on a uniquement des liaisons C-H et O-H. Comme O est plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 2 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui est le nombre d'oxygène sur le soufre. Pour analyser les différences, il est souvent plus adéquat d'examiner le partenaire chargé, dans ce cas la base, car les effets sont mieux visibles, et si présentes de meilleures résonances sont souvent possibles. Ici, on doit reconnaître une situation typique pour les résonances avec une paire d'électrons adjacente à un système de liaisons multiples. A remarquer ici que la charge négative ne peut pas être délocalisée dans le cycle benzène et il n'est donc pas important pour la stabilisation. Avec 2 atomes d'oxygène, on a seulement 2 structures de résonance. Avec 3 atomes d'oxygène, on a 3 structures de résonance. Cette dernière structure est donc plus stable, la base est plus stable et l'acide est plus fort, conduisant à la réponse.]



1) O plus électronégatifs que N, charge positive sur O moins stabilisée, acide plus fort

2) pas de résonance sur les formes chargées, il faut donc considérer les bases neutres

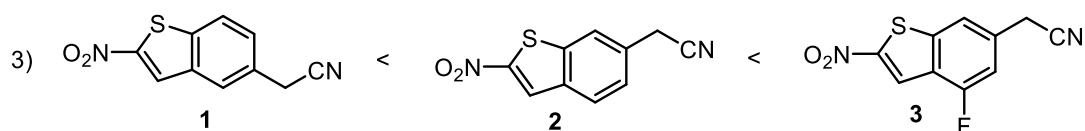


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité, 2 points pour les résonances avec justification]

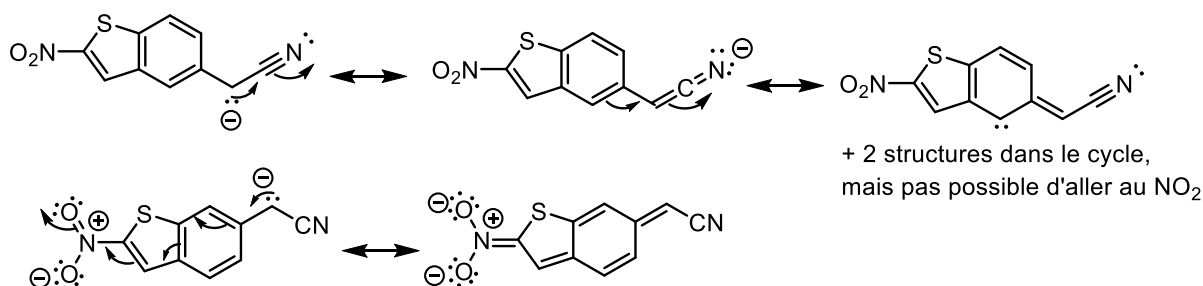
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, en se basant sur l'électronégativité : O>N>C, les liaisons O-H sont donc plus acides que N-H, qui est plus acide que C-H. Cet effet est encore renforcé par la charge positive. Cela nous permet déjà de déterminer que la molécule qui contient l'oxygène sera la plus acide.

Pour classer les deux dernières molécules, il faut maintenant considérer les potentielles structures de résonances qui stabilisent l'acide ou la base. On a ici un rare cas où la forme chargée positivement

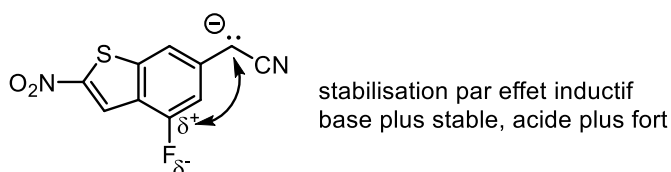
n'a pas de structure de résonance accessible, car l'octet ne serait pas respecté. On doit donc exceptionnellement considérer les formes neutres. La triméthylamine n'a pas la possibilité de faire de résonance. La molécule avec un groupe benzène peut délocaliser la paire d'électrons dans le cycle benzène avec 3 structures de résonances possibles (seulement une est dessinée). Ces structures de résonances stabilisent la base, rendant l'acide plus fort. La molécule avec le cycle benzène est donc plus acide que la triméthylamine.]



La base conjuguée stabilisée par résonance permet d'identifier le H acide



bonne structure de résonance supplémentaire, base plus stable, acide plus fort

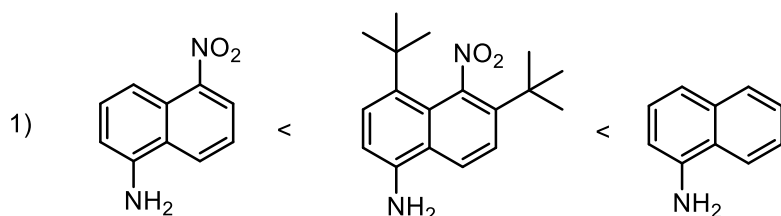
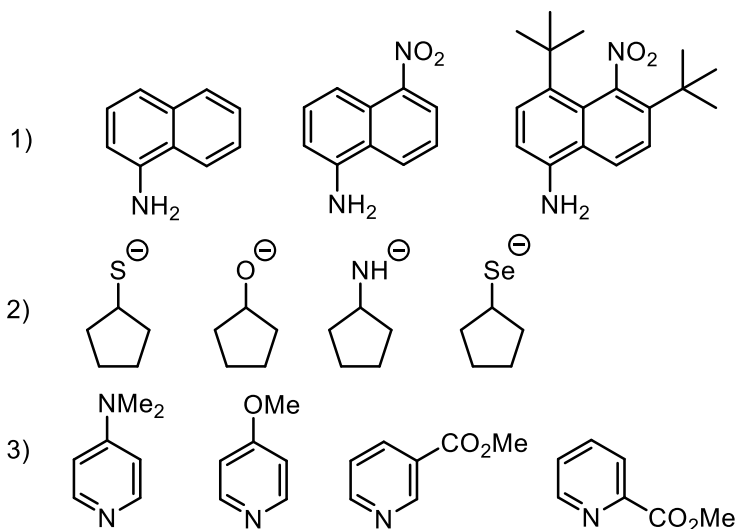


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les résonances de base, 1 point pour la résonance avec le nitro, 1 point pour l'effet inductif]

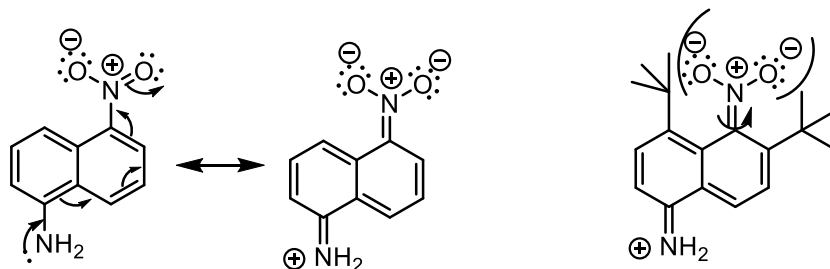
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. C'est ici une question plus difficile que dans les exercices précédents, car nous avons uniquement des liaisons C-H : une décision basée sur l'électronégativité n'est donc pas possible. Nous avons ici deux types de liaisons C-H : sur le cycle benzène et entre le cycle benzène et le groupe nitrile (CN). Pour trouver où se trouve la position acide, il est plus facile de commencer par dessiner la forme basique chargée. On réalise alors que la position entre le benzène et le nitrile est stabilisée par de nombreuses résonances, et est donc plus acide. Comme toutes les molécules contiennent le groupe nitrile, celui-ci ne peut pas expliquer des différences de stabilité, il faut donc se concentrer sur les autres résonances. La molécule 1 a des résonances uniquement dans les cycles aromatiques. Par contre, les molécules 2 et 3 ont la possibilité de faire une résonance supplémentaire avec le groupe nitro, les bases sont donc plus stables et ces molécules plus acides que 1. Pour différencier entre 2 et 3, on doit utiliser le groupe fluor. Ce groupe très électronégatif induit de fortes charges partielles. La charge partielle delta+ est plus proche de la position chargée négativement. La base est donc stabilisée par effet inductif, elle est plus stable et la molécule 3 est la plus acide.]

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

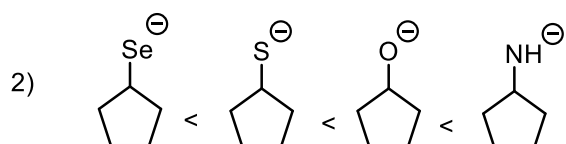
Structure de résonance moins stable, car la structure planaire est défavorisée.
Base moins stable, base plus forte

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

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur N et O. Comme N est le moins électronégatif, les électrons sont plus hauts en énergie et plus nucléophiles/basiques. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position basique, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 3 molécules contiennent une paire d'électrons sur N. A remarquer qu'il est essentiel de dessiner la structure de Lewis correcte du groupe nitro pour pouvoir répondre

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont les substituants sur les cycles aromatiques. On remarque qu'il y a de nombreuses structures de

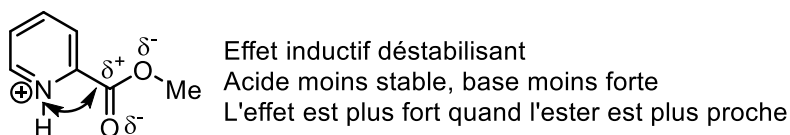
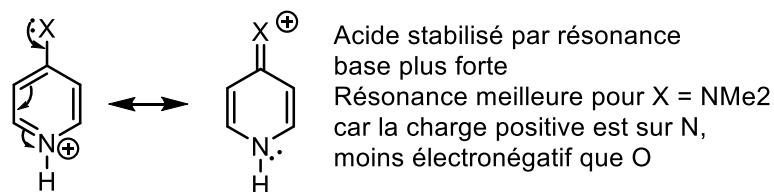
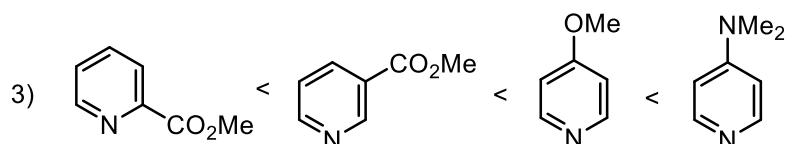
résonance à l'intérieur des cycles aromatiques, mais comme celle-ci sont identiques pour les trois molécules, elles ne permettent pas de répondre à la question et les dessiner serait une perte de temps. En principe, on considère d'abord le partenaire chargé (l'acide) pour les structures de résonances, mais dans ce cas on n'a pas de structures de résonance importante sur la forme acide. On analyse donc la forme neutre de la base. Les molécules avec le groupe nitro on une structure de résonance supplémentaire qui stabiliser la base : ces molécules sont donc moins basiques. En présence du groupe tert-butyl, le groupe nitro ne peut pas rester parfaitement dans le plan, à cause des interactions stériques. La qualité de la structure de résonance est donc diminuée et la molécule est plus basique.]



Taille des atomes: $\text{Se} > \text{S} > \text{O}, \text{N}$
 Charge mieux stabilisée sur plus grand atome
 Base plus stable, moins basique
 Electronegativité: $\text{EN}(\text{O}) > \text{EN}(\text{N})$
 Charge mieux stabilisée sur atome électro-négatif
 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'électronegativité avec justification]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). On peut ici directement considérer la forme basique qui est chargée. On a des paires d'électrons sur N, O, S et Se. Ces atomes se différencient d'abord par leur taille avec $\text{Se} > \text{S} > \text{O}, \text{N}$. Les électrons sur les plus gros atomes sont mieux stabilisés et la base est donc moins forte. Pour l'électronegativité, on a $\text{O} > \text{N} > \text{S} > \text{Se}$. Les électrons sur l'atome le plus électro-négatif sont plus stables et la base est moins forte. Dans la même colonne, l'effet de la taille domine sur l'électronegativité. Cela nous donne l'ordre de basicité indiqué.]



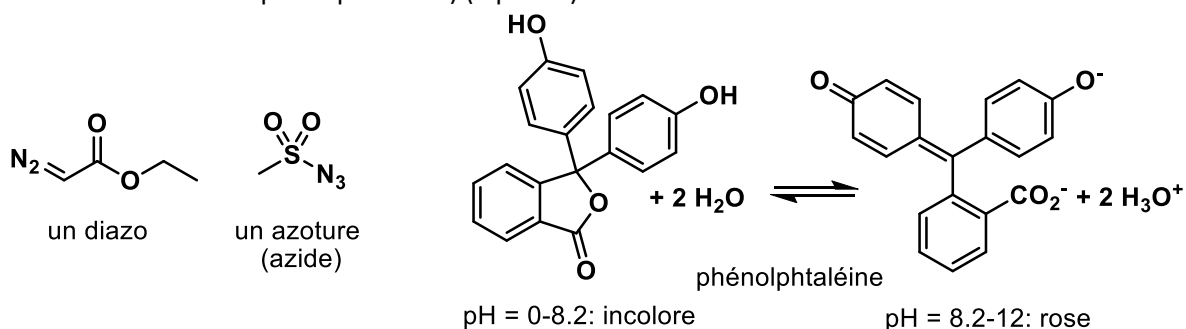
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 point pour la résonance avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur N et O. Comme N est le moins électronégatif, les électrons sont plus hauts en énergie et plus nucléophiles/basiques. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position basique, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 4 molécules contiennent une paire d'électrons sur N.

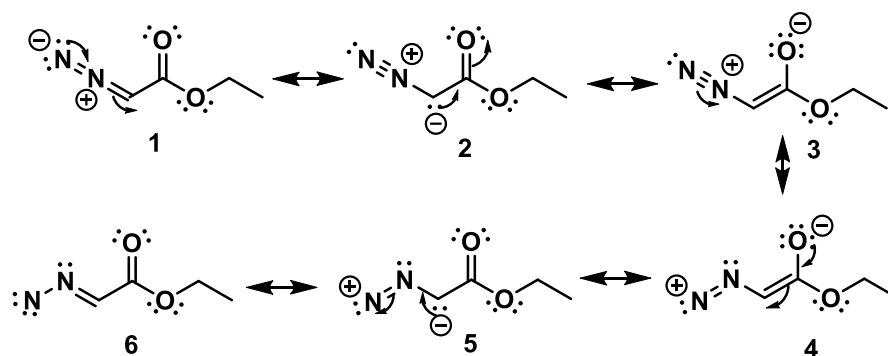
Pour répondre, on peut commencer par considérer le partenaire chargé, dans ce cas la forme acide. Il faut se concentrer sur les différences entre les molécules, qui sont les substituants sur le cycle aromatique. Le cycle aromatique étant identique pour les 4 molécules (une pyridine), les structures de résonance dans le cycle ne permettront pas de répondre et les dessiner serait une perte de temps. Pour les groupes OMe et NMe₂, on a une structure de résonance qui stabilise l'acide. La base devient donc plus forte. Cette structure de résonance est plus stable pour le groupe NMe₂, car la charge positive est sur l'atome d'azote moins électronégatif que l'oxygène. La forme acide avec le groupe NMe₂ est donc la plus stable, et la molécule la plus basique. Avec le groupe CO₂Me, on ne peut pas dessiner de structures de résonance impliquant la charge positive sur l'azote. Il suffit donc de considérer les effets inductifs induits par les charges partielles. La charge partielle positive est la plus proche et domine les interactions. Il s'agit ici d'une interaction plus-plus qui déstabilise la forme acide. L'acide est moins stable est la base est donc moins forte. Cet effet est plus fort quand le groupe CO₂Me est plus proche. La molécule avec le groupe CO₂Me le plus proche de l'azote est donc la moins basique.]

Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azote. (9 points)
- 2) La phénophtaléine 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 phénophtaléine) (4 points)



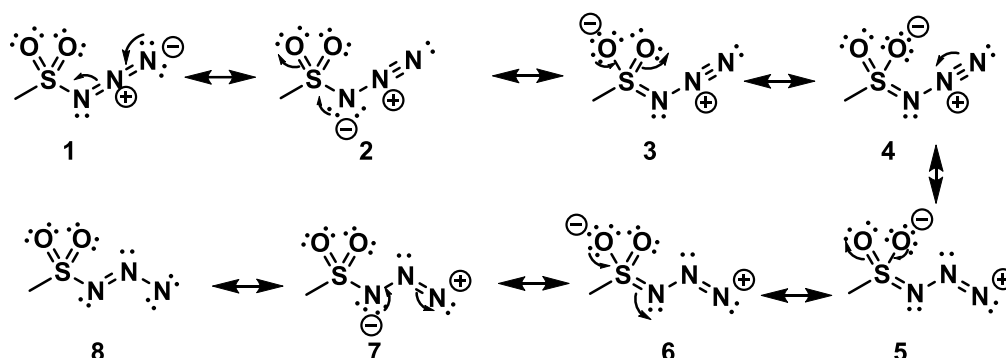
1)



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 sur 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]

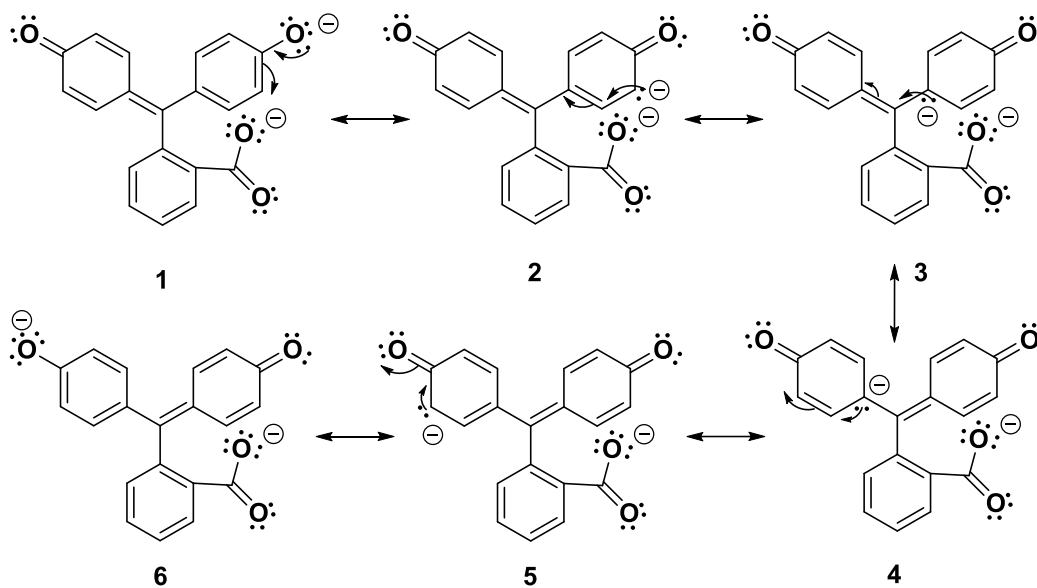


Importance : $3 = 4 > 1 \approx 2 > 8 > 5 = 6 > 7$ Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur 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'énergies seront donc bas et rapprochés l'un de l'autre. A 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. A $\text{pH} < 8.2$, les cycles benzènes ne "communiquent pas" : seul des structures de résonance dans le cycle ou avec les groupes hydroxy (OH) et ester (CO_2) sont possibles. Par contre, à $\text{pH} > 8.2$, 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_12 décembre 2025

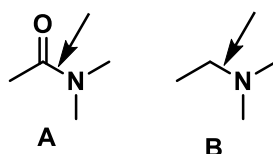
Exercice 1- Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

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 2023-2024 (16 points)

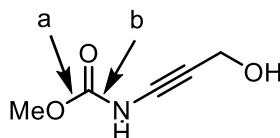
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (5 points)

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

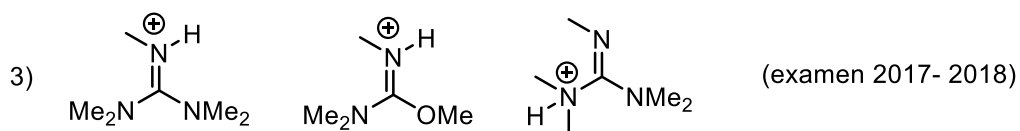
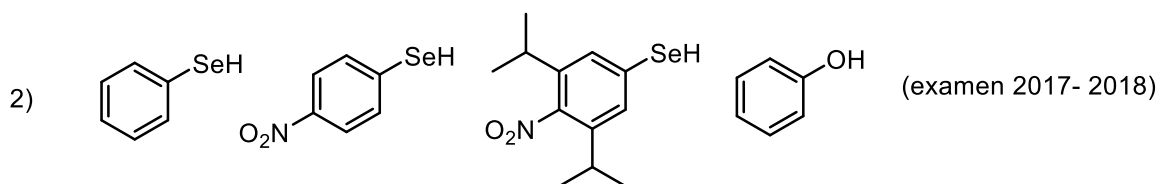
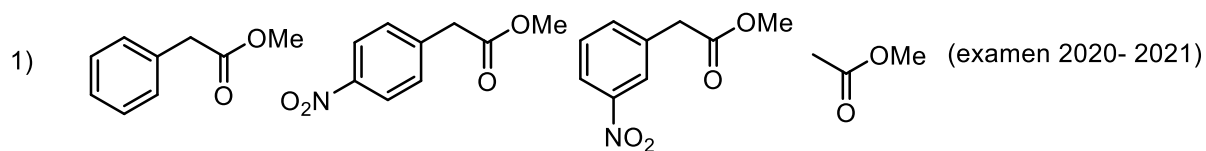
3) La triple liaison carbone-carbone peut faire une interaction orbitalaire secondaire avec un autre atome de la molécule. Lequel? Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)

4) En considérant les liaisons **a** (C-O) et **b** (C-N), la rotation autour de la liaison simple est plus rapide pour une liaison que pour l'autre. Laquelle? Justifiez votre choix en utilisant des diagrammes d'orbitales incluant les structures et les énergies des orbitales (5 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)



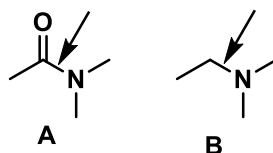
Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°4_12 décembre 2025-solutions

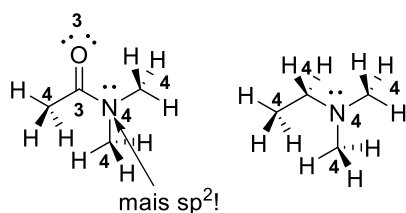
Exercice 1 - Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

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)



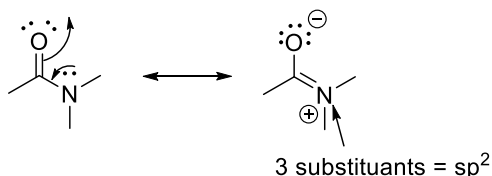
H = s

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

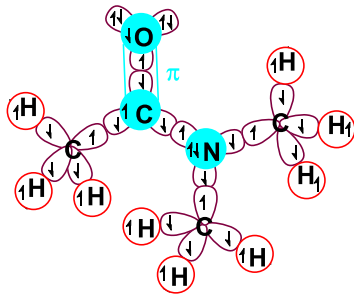


[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, - 0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

[Commentaires: Dans cet exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR est l'hybridation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridation. Il faut ensuite se concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridés sp^3 selon VSEPR pourraient favoriser une

hybridation SP2 pour permettre des résonances. Ce sont en général des atomes portant une paire d'électrons adjacente à une liaison multiple. Il y a un seul atome dans ce cas: l'atome d'azote. Pour justifier une exception, il suffit de dessiner une structure de résonance.]

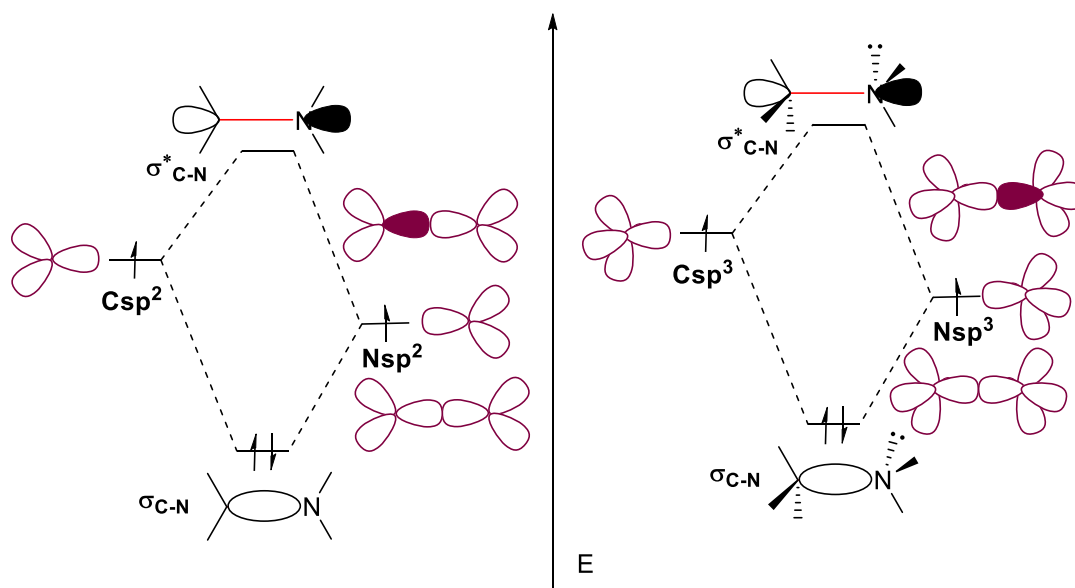
2)



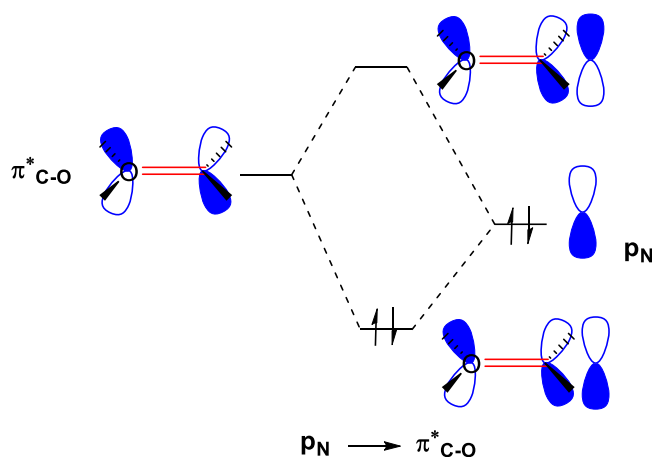
[Barème : 1.5 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

[Commentaires: Une approche systématique comme faite en cours est recommandée: D'abord dessiner le système de liaisons sigma contenant les orbitales s, sp² et sp³ dans le plan. Dessiner ensuite les orbitales p à 90° du plan, elles apparaissent à ce moment comme des cercles. On peut ensuite indiquer la liaison 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 à ajouter les électrons dans les liaisons sigma et pi, un électron sur chaque atome, de spin opposé. Les paires d'électrons peuvent être ensuite ajoutées dans les orbitales restantes (sp² ou p selon les atomes).]

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)]

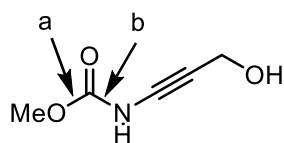
[Commentaire: La structure des orbitales atomiques s'obtient de la question 2. Les énergies relatives des orbitales s'obtiennent d'abord en se basant sur l'électronégativité des atomes: $C < N$ avec les atomes électronégatifs plus bas. A l'intérieur d'un même atome, les orbitales contenant plus de s sont plus basses (donc sp^2 plus bas que sp^3). Les orbitales sp^2/sp^3 peuvent ensuite interagir pour former les liaisons sigma et les anti-liantes sigma*. Le split d'énergie est très similaire dans les deux cas considérés.

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 N. Pour permettre l'interaction des orbitales, cette paire d'électrons doit se trouver dans une orbitale p et l'atome donc être hybridisé sp^2 . Le partenaire est la LUMO de la double liaison C=O, donc l'orbitale π^* . Cette interaction conduit à une double liaison partielle uniquement dans la molécule contenant le groupe CO. La liaison est donc plus courte dans cette molécule]

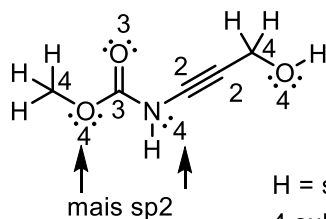
Exercice 2 (16 points, examen 2023-2024)

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. (5 points)
- Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- La triple liaison carbone-carbone peut faire une interaction orbitale secondaire avec un autre atome de la molécule. Lequel? Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)
- En considérant les liaisons **a** (C-O) et **b** (C-N), la rotation autour de la liaison simple est plus rapide pour une liaison que pour l'autre. Laquelle? Justifiez votre choix en utilisant des diagrammes d'orbitales incluant les structures et les énergies des orbitales (5 points)



1)



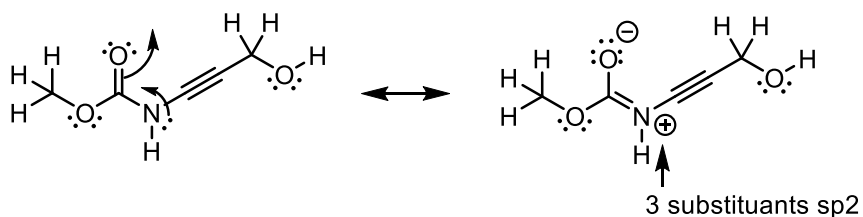
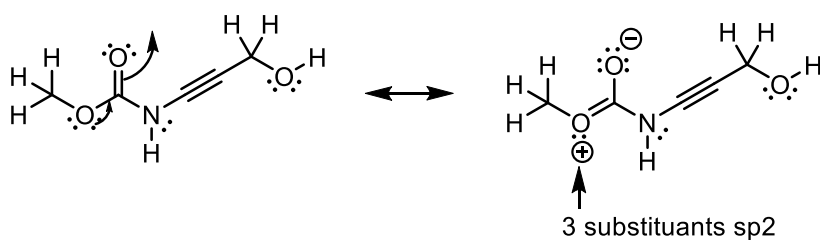
H = s

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)

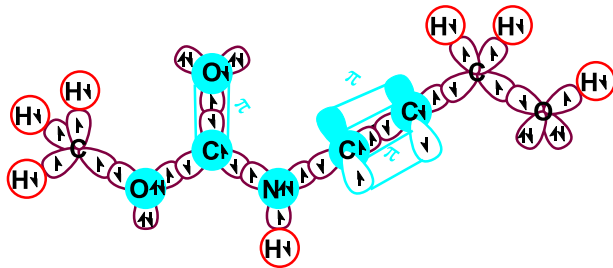
2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



[Barème: 2.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (-0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]
 [Commentaires: Dans cet exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR est l'hybridation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridation. Il faut ensuite se

concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridés sp^3 selon VSEPR pourraient favoriser une hybridation sp^2 pour permettre des résonances. Ce sont en général des atomes portant une paire d'électrons adjacente 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, même si plusieurs sont possibles.]

2)

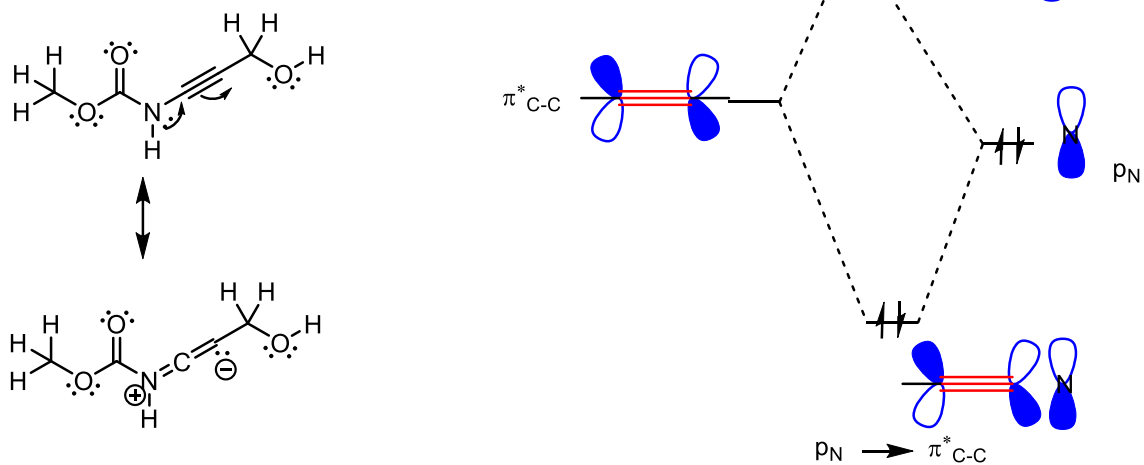


[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

[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 orbitales p des atomes hybridé 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 à ajouter les électrons dans les liaisons sigma et pi, un électron sur chaque atome, de spin opposé. Les paires d'électrons peuvent être ensuite ajoutées dans les orbitales restantes (sp², sp³ ou p selon les atomes).]

3)

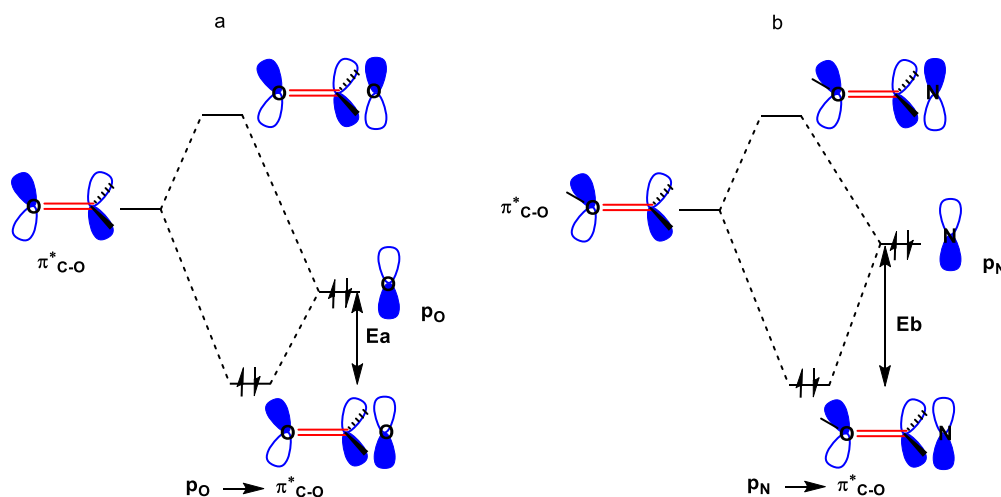
interaction avec paire d'électrons de l'azote



[Barème : 2 points pour la structure des orbitales et interactions, 1 points pour les énergies correctes. La structure de résonance n'est pas explicitement demandée, mais peut être utile pour préparer le schéma.]

[Commentaire: Les interactions secondaires peuvent être identifiées en dessinant la structure de résonance en partant de la paire d'électrons de l'azote vers la triple liaison. Le départ des électrons donne la HOMO, qui est donc la paire d'électrons sur l'hétéroatome N. Pour permettre l'interaction des orbitales, cette paire d'électrons doit se trouver dans une orbitale p et l'atome donc être hybridisé sp^2 . Le partenaire est la LUMO de la triple liaison C-C, donc l'orbitale π^* . Pour le niveau d'énergie, une paire non-liante est plus basse qu'une interaction antiliante.]

4)



Les liaisons a et b ont un caractère de liaison double à cause des interactions des orbitales p avec π^*C-O .

Comme O est plus électronégatif que N, p_N est plus haut en énergie est plus proche de π^*C-O

L'énergie E_b est donc plus grande et la liaison double partielle plus forte, conduisant à une rotation plus difficile de la liaison C-N.

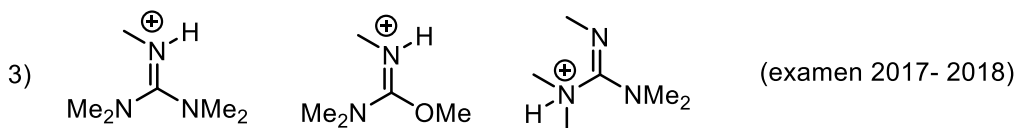
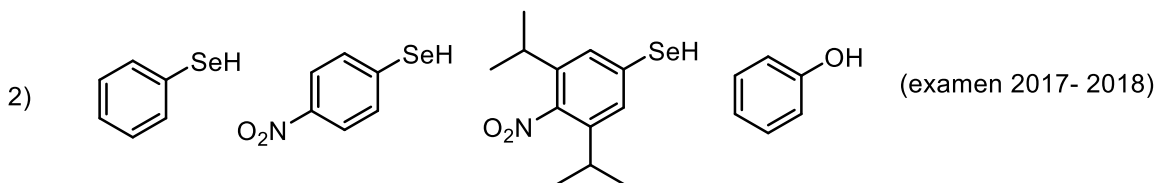
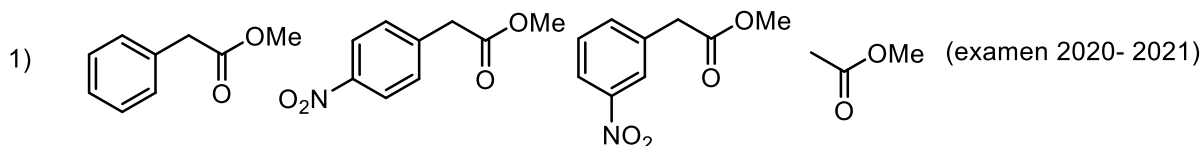
[Barème: 2 points pour chaque diagramme d'interactions orbitales, 1 point pour la justification]

[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 C=O. Le départ des électrons donne la HOMO, qui sont donc les paires d'électrons sur les hétéroatomes N et O. Pour permettre l'interaction des orbitales, cette paire d'électrons doit se trouver dans une orbitale p et l'atome donc être hybridisé sp^2 . Le partenaire est la LUMO de la double liaison C=O, donc l'orbitale π^* . Comme l'oxygène est plus électronégatif que l'azote, son orbitale p est plus basse en énergie.

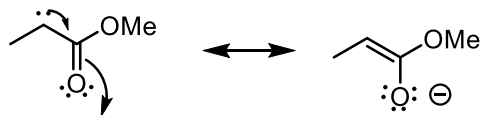
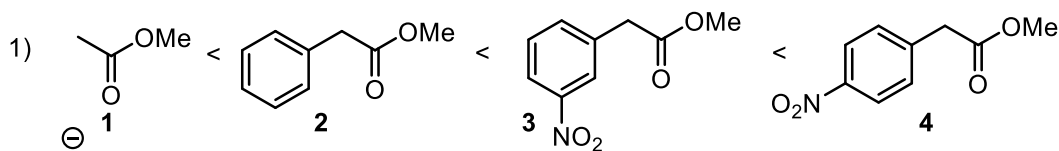
Par conséquent, l'orbital p de l'azote est plus proche en énergie de l'orbitale de C=O. L'interaction est meilleure et le split en énergie plus grand. Cela conduit à une double liaison partielle plus forte, est donc une rotation plus ralentie autour de la liaison C-N. On remarque que le split d'énergie plus important « compense » le départ plus haut en énergie de l'orbitale p de l'azote. Il n'est donc pas possible de prédire si l'orbitale finale résultant de l'interaction sera plus haute ou plus basse en énergie que celle résultant de l'interaction avec l'orbitale p de l'oxygène.]

Exercice 3 (12 points)

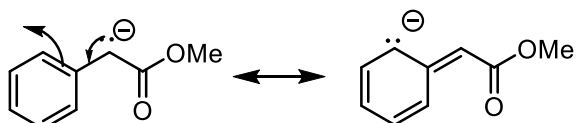
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)



Réponses

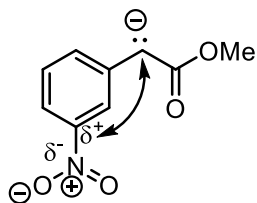


1 structure de résonance, présente dans toutes les molécules = pas nécessaire à la réponse....

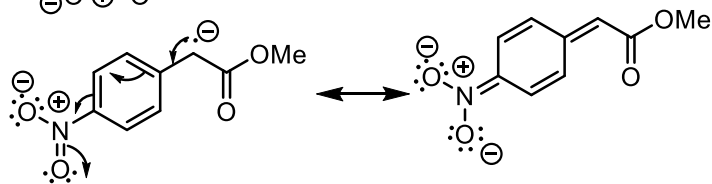


base plus stable, acide plus fort

+ 2 résonances dans le cycle



effet inductif stabilisant, base plus stable, acide plus fort

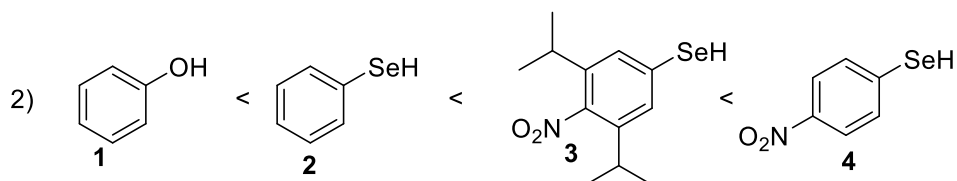


Très bonne résonance, base plus stable, acide plus fort
Effet plus fort que effet inductif

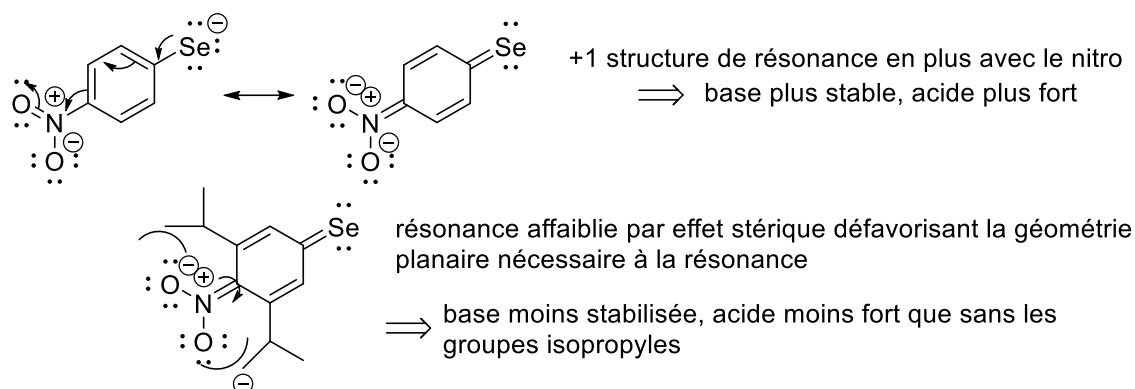
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le benzène, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro.]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. C'est ici une question plus difficile, car nous avons uniquement des liaisons C-H : une décision basée sur l'électronégativité n'est donc pas possible. Nous avons ici trois types de liaisons C-H : sur le cycle benzène, sur le groupe méthyl et entre le cycle benzène et l'ester. Pour trouver où se trouve la position acide, il est plus facile de commencer par dessiner la forme basique chargée. On réalise alors que la position entre le benzène et l'ester est stabilisée par résonance, et est donc plus acide. Comme toutes les molécules contiennent le groupe

ester, celui-ci ne peut pas expliquer des différences de stabilité, il faut donc se concentrer sur les autres résonances. La molécule **1** a des résonances uniquement dans l'ester. Par contre, les molécules **2** à **4** ont des résonances supplémentaires dans le cycle benzène. La molécule **4** a la possibilité de faire une résonance supplémentaire avec le groupe nitro, les bases sont donc plus stables et cette molécule est donc la plus acide. Pour différencier entre **2** et **3**, on doit utiliser le groupe nitro. Ce groupe très électronégatif induit de fortes charges partielles. La charge partielle delta+ est plus proche de la position chargée négativement. La base est donc stabilisée par effet inductif, elle est plus stable et la molécule **3** est la plus acide que **2**. Elle reste cependant moins acide que **4**, car la très bonne résonance avec le groupe nitro domine sur l'effet inductif.]

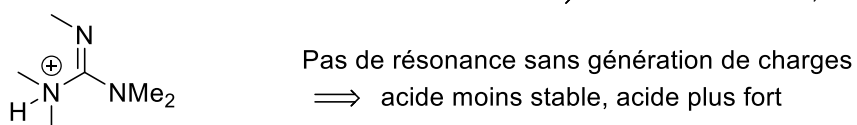
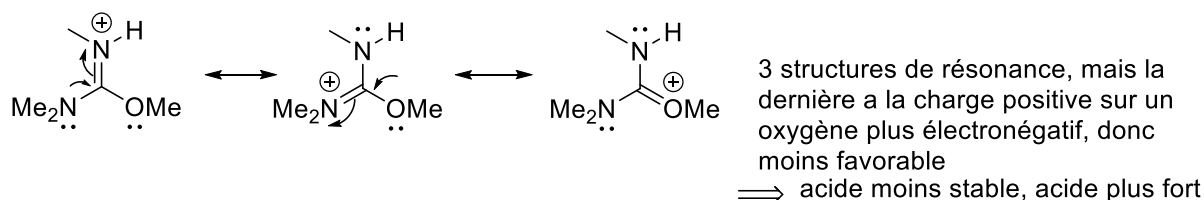
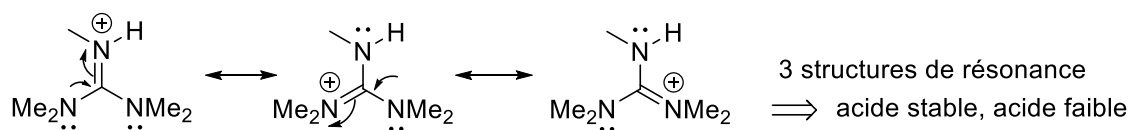
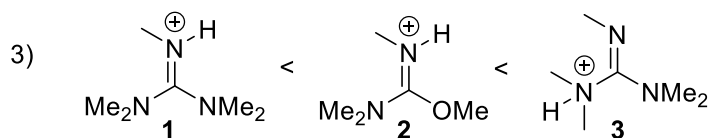


ROH < RSeH, car : taille des atomes: O < Se et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts



[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]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici, c'est l'hydrogène sur l'oxygène plus électronégatif et l'hydrogène sur le gros atome de sélénium. Entre O et Se, O est plus électronégatif, mais Se est plus grand. Les grands atomes peuvent mieux stabiliser une charge négative, la base est plus stable et l'acide plus fort. Cet effet domine sur l'électronégativité pour des atomes dans la même colonne. Le phénol (**1**) est donc le moins acide. Avec le groupe nitro, il y a une structure de résonance supplémentaire qui stabilise la base, la rendant plus stable est l'acide conjugué est donc plus acide. **3** et **4** sont donc plus acides que **2**. Finalement, dans la molécule **3** la structure de résonance planaire avec le groupe nitro est dérangée par l'effet stérique des groupes isopropyles. La stabilisation est donc plus faible et **3** est moins acide que **4**.]



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

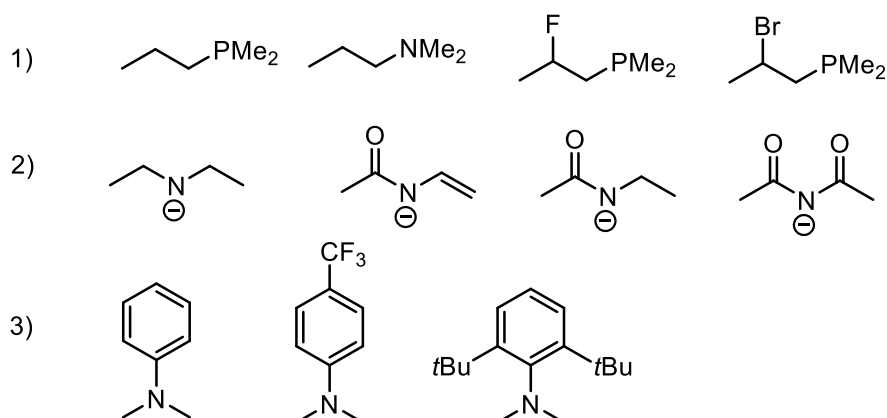
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Ici, c'est clairement l'hydrogène sur l'azote chargé positivement, car la charge positive renforce fortement l'acidité de l'hydrogène sur l'azote plus électronégatif. On peut directement commencer à analyser l'acide chargé pour les résonances. La molécule **3** n'a pas de structure de résonance sans générer de charges (on ne peut pas déplacer les électrons sur l'azote chargé positivement sans dépasser l'octet). L'acide est donc moins stabilisé et plus fort. Pour les molécules **1** et **2**, on a 3 structures de résonance. Celle-ci sont très similaires pour la molécule **1**. Par contre, pour la molécule **2** on a une structure de résonance avec une charge positive sur l'oxygène plus électronégatif que l'azote, ce qui est moins favorable. La molécule **1** est donc plus stable et moins acide.]

Chimie générale avancée I

Exercices_Séance n°5_16 décembre 2025

Exercice 1 (12 points) Examen 2023-2024

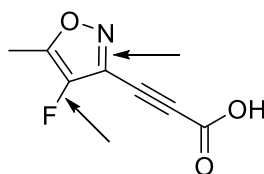
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant). Justifiez vos réponses. (12 points)



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 orbitales, les orbitales moléculaires ainsi que les énergies relatives. Dessinez les orbitales dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). (5 points)
- 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)

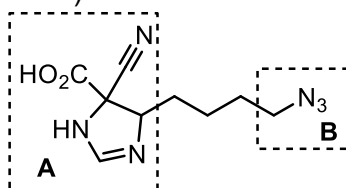
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

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 orbitales. 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 orbitales secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (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)

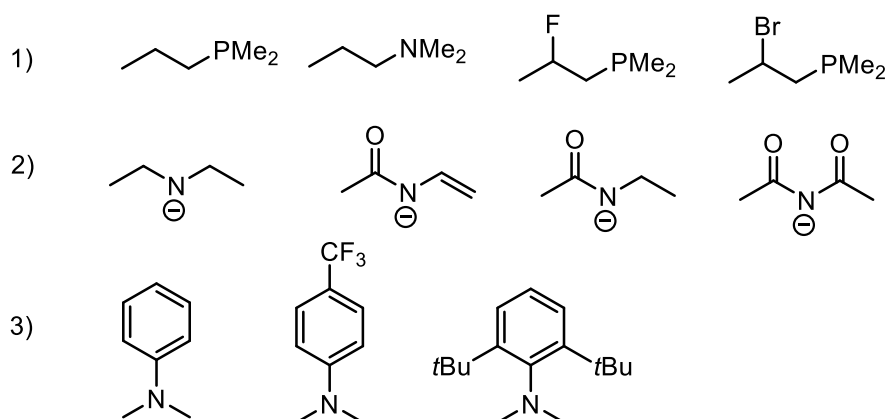


EPFL ISIC Téléphone +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser e : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 Fax : jerome.waser@e
 CH 1015 Lausanne E-mail : pfl.ch
 Site web : <http://lcs0.epfl.ch>

Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°5_16 décembre 2025- Solutions

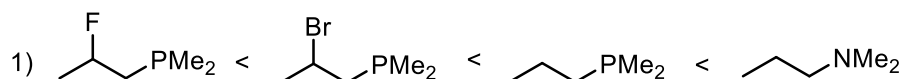
Exercice 1 (12 points) Examen 2023-2024

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



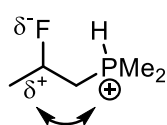
Commentaire général: on demande de classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc considérer une réaction chimique **qui ajoute un proton aux molécules dessinées**. Il est en général conseillé de considérer **d'abord le partenaire chargé, sauf si celui-ci perd une structure de résonance**.

Réponses



1) taille des atomes: électrons plus stabilisés sur P que N, P moins basique

2) effet inductif



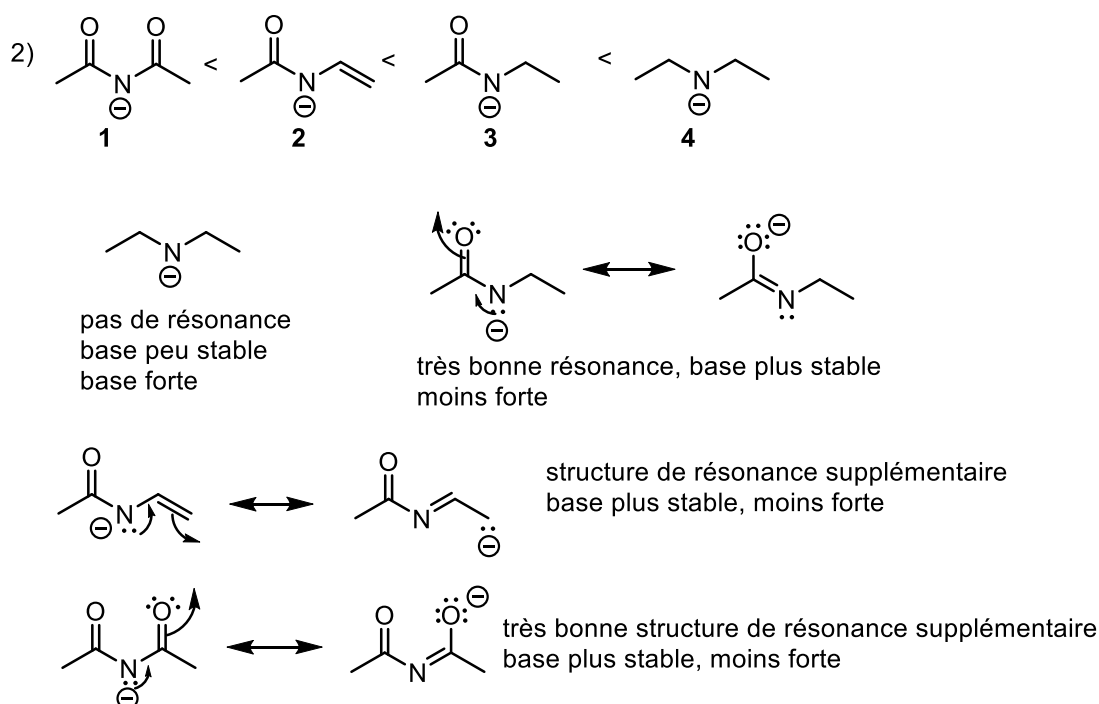
acide déstabilisé par effet inductif,
 acide plus fort, base moins forte

Electronégativité: $EN(F) > EN(Br)$,
 Donc l'effet inductif est plus fort pour F

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la taille des atomes, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour l'effet d'électronégativité]

[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes.

Les paires d'électrons sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur P, N, F et Br. Pour ces atomes, il y a deux facteurs à considérer. Les atomes plus électronégatifs stabilisent plus les électrons et sont donc moins basiques, et les atomes de plus grande taille stabilisent mieux les électrons et sont moins basiques. La taille domine à l'intérieure d'une colonne, on a donc P moins basique que N et Br moins basique que F. La relation « diagonale » entre P et F est plus difficile à analyser, mais dans ce cas F étant l'atome le plus électronégatif du tableau périodique, F est moins basique (cette décision n'était cependant pas nécessaire pour répondre). On a donc globalement pour la basicité $Br < F < P < N$. Pour distinguer les 3 molécules contenant P, on doit analyser les effets inductifs des halogènes. Ces effets sont mieux visibles sur le partenaire chargé : On a une interaction plus-plus qui déstabilise l'acide et rend la base moins forte. Cet effet est plus fort pour F que pour Br, car F est plus électronégatif, donnant l'ordre de basicité observé. A noter que pour l'effet inductif la taille des atomes ne rentre pas en compte, car il n'y a pas de délocalisation des électrons entre la position acide/base et l'atome responsable de l'effet inductif.]

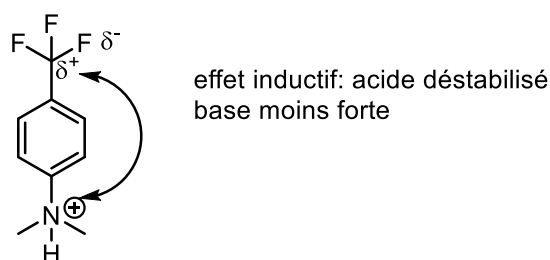
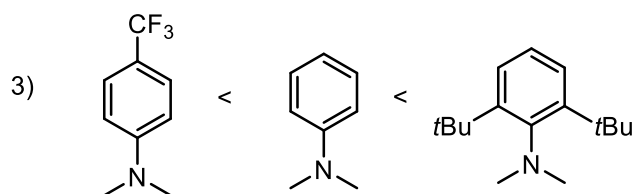


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance de l'amide, 1 point pour la résonance sur l'alcène, 1 point pour la résonance supplémentaire de l'imide]

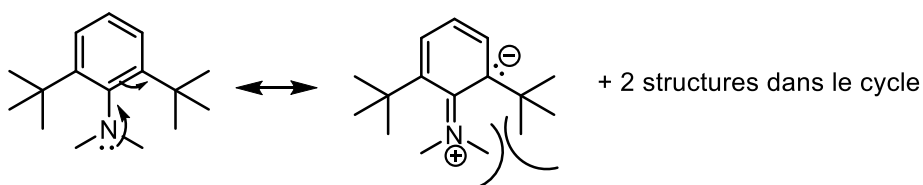
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires d'électrons sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). Dans ce cas, on a des paires d'électrons sur O et N. Les paires d'électrons sur le N moins électronégatif sont plus basiques, et dans ce cas la basicité est encore fortement renforcée par une charge négative. Comme les 4 molécules ont un azote chargé négativement, l'électronégativité ne permet pas de distinguer les molécules.

Ici, comme la base est chargée on peut directement commencer l'analyse des structures de résonance. Les molécules **1** et **2** ont 2 structures de résonance, la molécule **3** une structure de

résonance, et la molécule **4** aucune structure de résonance. On a donc l'ordre de stabilité **1,2>3>4**. Les molécules plus stables sont moins basiques. Entre **1** et **2**, la molécule **1** a deux très bonnes structures de résonance avec la charge négative sur l'oxygène plus électronégatif. Par contre, la deuxième structure de résonance de la molécule **2** a une charge négative sur un carbone moins électronégatif, elle est moins favorable et donc la molécule **2** est moins stabilisée et plus basique.]



Pas de résonance sur l'acide, il faut considérer la base



structures de résonance moins favorable à cause de l'effet stérique
Base moins stable, plus forte

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

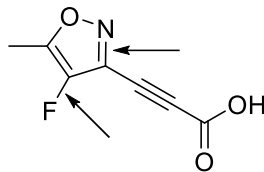
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes métalliques comme le lithium/magnésium, mais on n'a pas ce cas ici). On a des paires d'électrons sur N et F. Comme N est le moins électronégatif, les électrons sont plus hauts en énergie et plus nucléophiles/basiques. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position basique, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 3 molécules contiennent une paire d'électrons sur N.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont les substituants sur les cycles aromatiques. En principe, on considère d'abord le partenaire chargé (l'acide) pour les structures de résonance, mais dans ce cas on n'a pas de structures de résonance importantes sur la forme acide. On analyse donc la forme neutre de la base. Toutes les molécules ont les mêmes structures de résonance dans le cycle, mais la structure planaire est dérangée par l'effet stérique du groupe *tert*-butyl. La stabilisation est donc diminuée pour la molécule contenant le *tert*-butyl, rendant la molécule moins stable et plus basique. Avec le groupe CF₃, on a un effet inductif supplémentaire plus visible sur la forme acide. La charge partielle la plus proche est positive, conduisant à une interaction plus-plus défavorable sur l'acide. L'acide est donc moins stable et la base moins forte.]

Exercice 2 (16 points, examen 2020-2021)

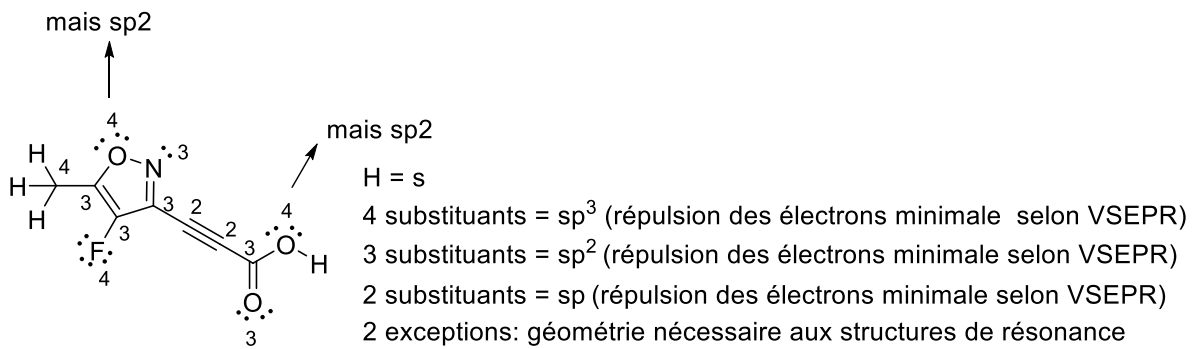
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour 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)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (4 points)
- 3) Pour la double liaison C=N et la liaison simple C-F indiquées par des flèches, construisez un diagramme complet d'orbitales incluant les orbitales atomiques, les interactions orbitales, les orbitales moléculaires ainsi que les énergies relatives. Dessinez les orbitales dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). (5 points)
- 4) Le fait que l'atome de 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)

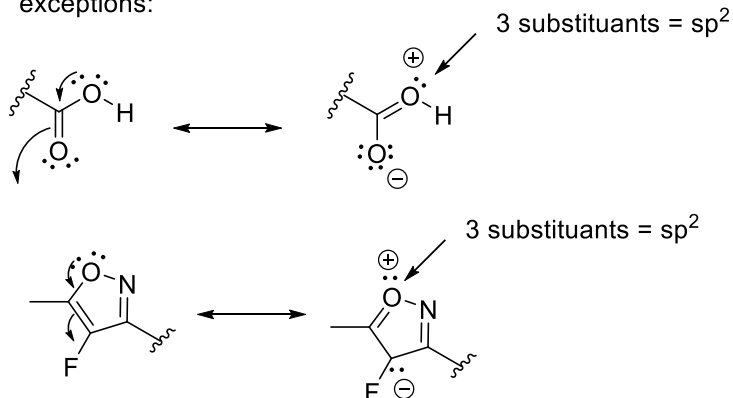


Réponses

1)



exceptions:

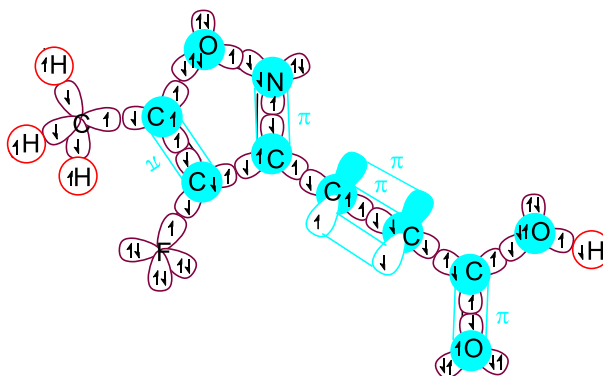


D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

[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]

[Commentaires: Dans cet exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR et l'hybridation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridation. Il faut ensuite se concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridés sp^3 selon VSEPR pourraient favoriser une hybridation 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 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.]

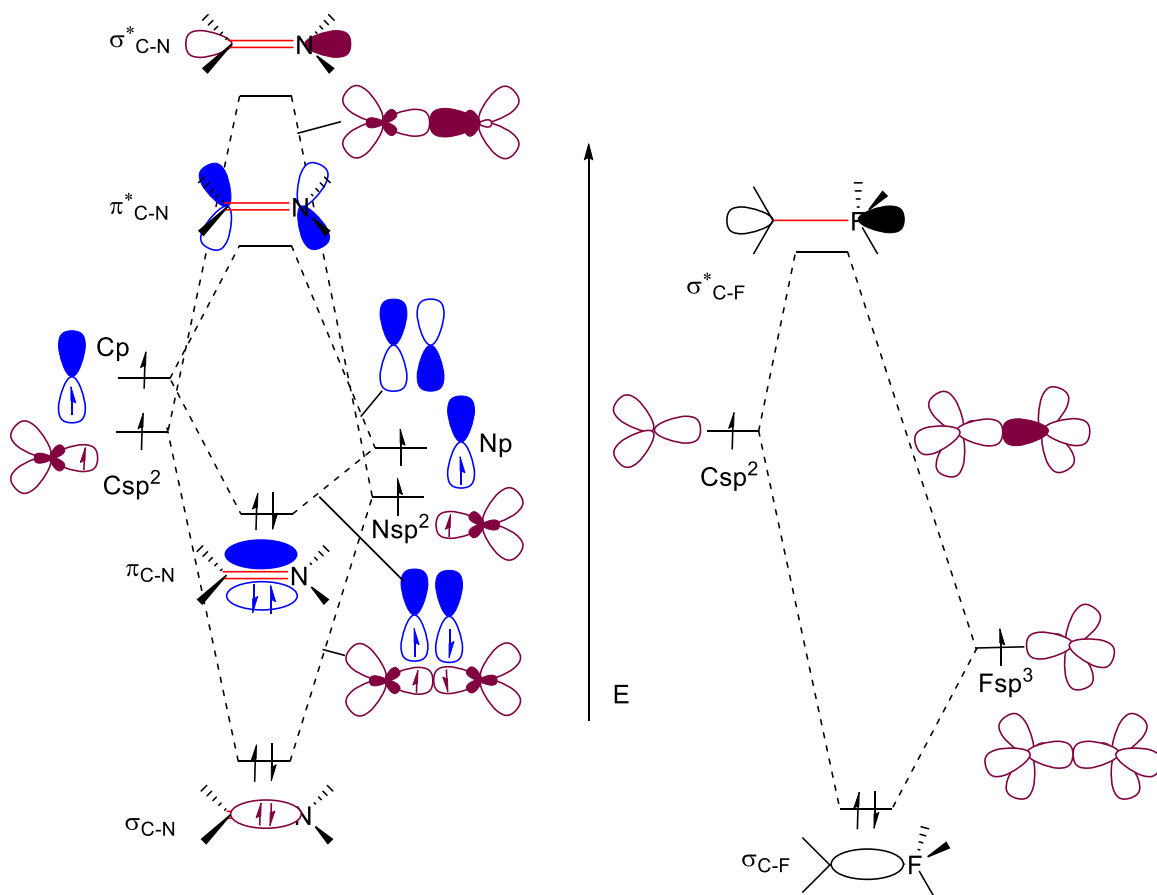
2)



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

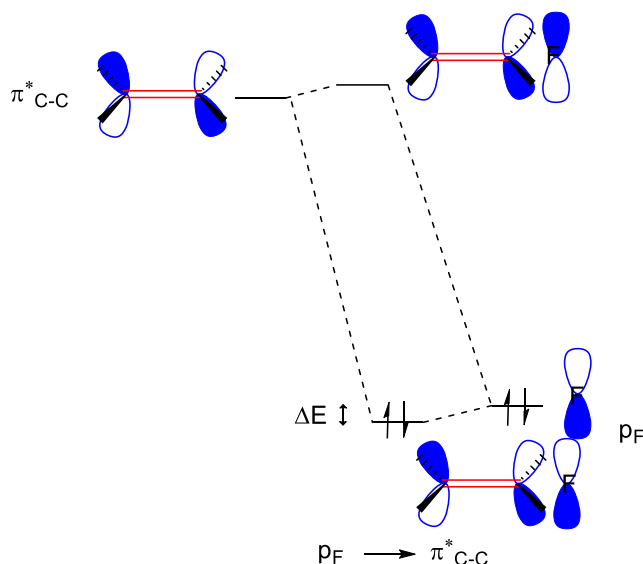
"split": $\sigma_{C-N} > \sigma_{C-F} > \pi_{C-N}$

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

[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 orbitale p_F vers π*_{C-C} qui n'est possible que avec une hybridation sp₂. 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 sp₃ à sp₂.

[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 pi*.]

Exercice 3 – Examen 2021-2022 (16 points)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

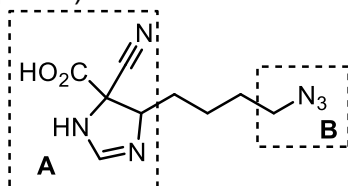
Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

- 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)

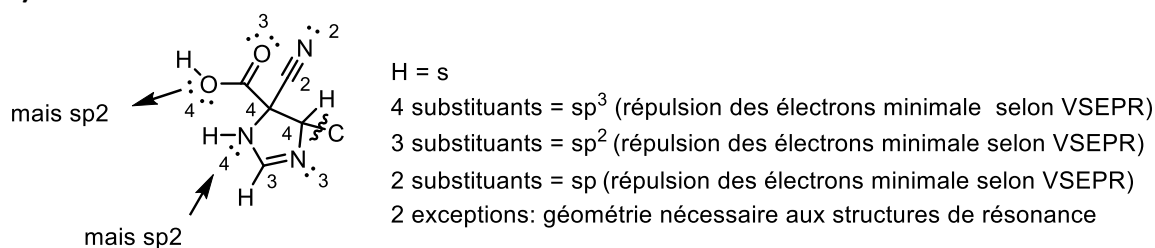
4) Justifier une exception au modèle VSEPR de votre choix à l'aide d'interactions orbitales secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)

Uniquement pour la partie B encadrée de la molécule:

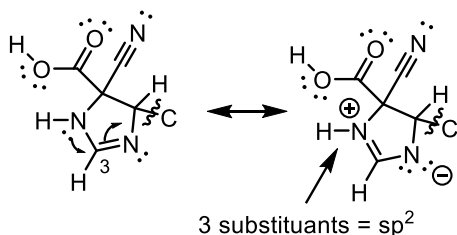
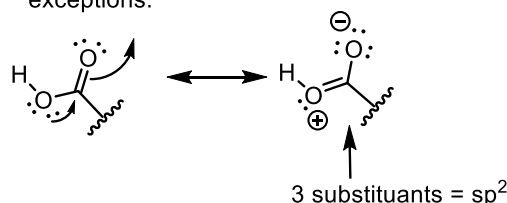
5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)



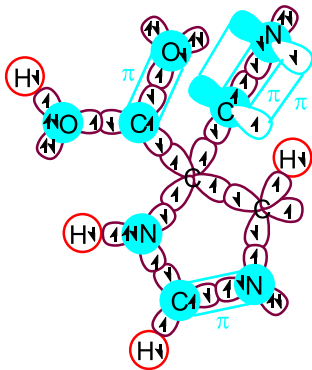
exceptions:



[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 cet exercice très classique, la manière la plus efficace est d'abord de rappeler la relation entre le modèle VSEPR et l'hybridation comme justification. Ensuite, en indiquant le nombre de substituants sur la molécule, on indique en même temps l'hybridation. Il faut ensuite se concentrer sur les exceptions: certains atomes hybridés sp^3 selon VSEPR pourraient favoriser une hybridation 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.]

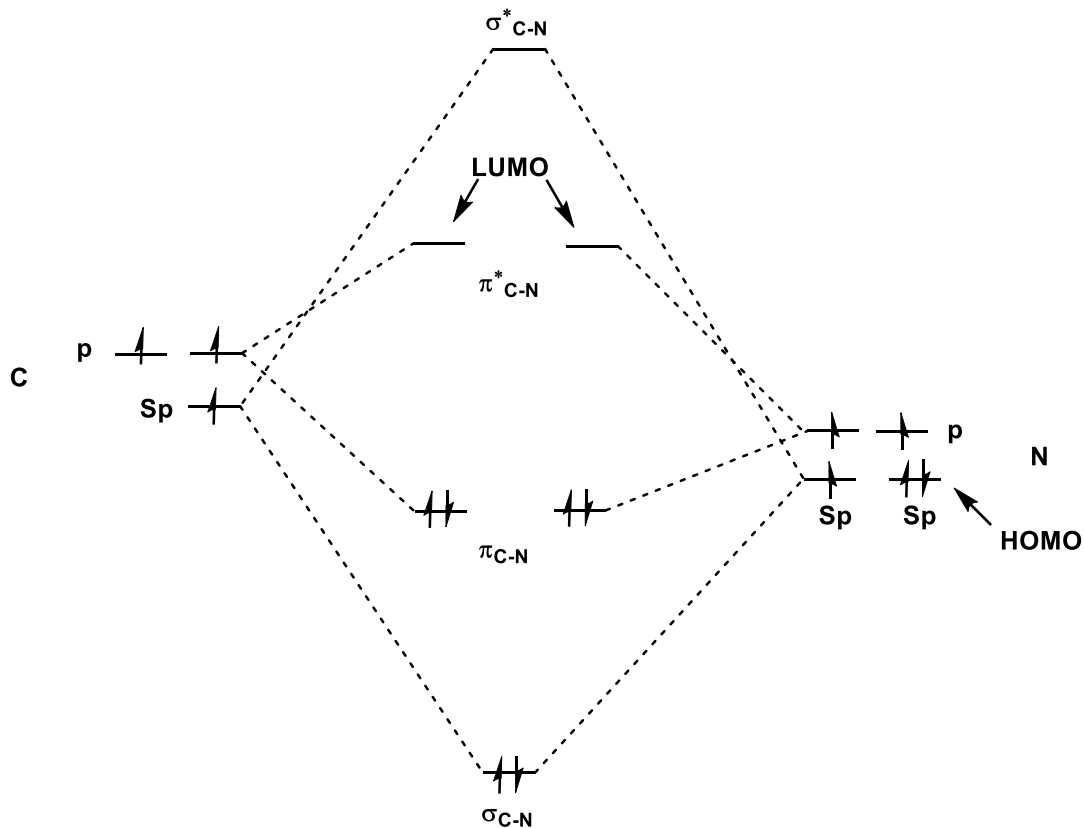
2)



[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).]

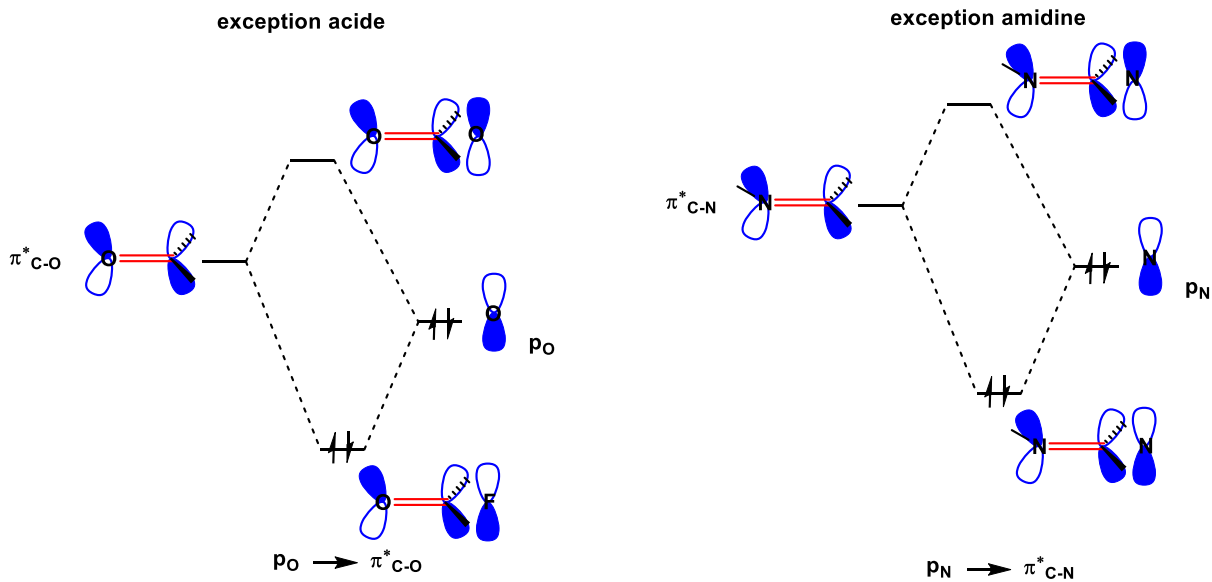
3)



[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)

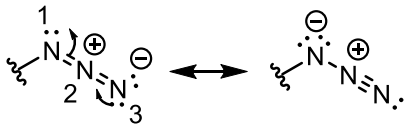


La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp², pas sp³

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