

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

Téléphone : +4121 693 93 88
Fax : +4121 693 97 00
E-mail : jerome.waser@epfl.ch
Site web : <http://lcsio.epfl.ch>

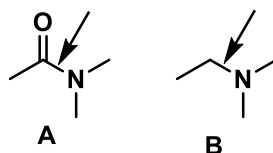
Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°4_13 décembre 2024-solutions

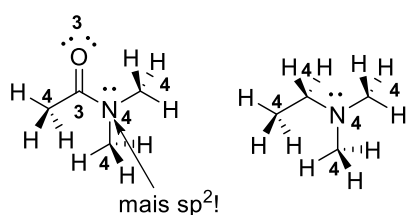
Exercice 1 - Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

Pour les molécules dessinées ci-dessous :

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



1)



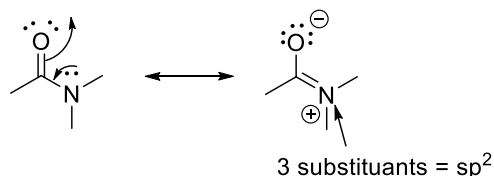
H = s

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

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

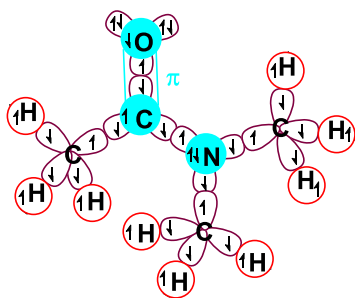
2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



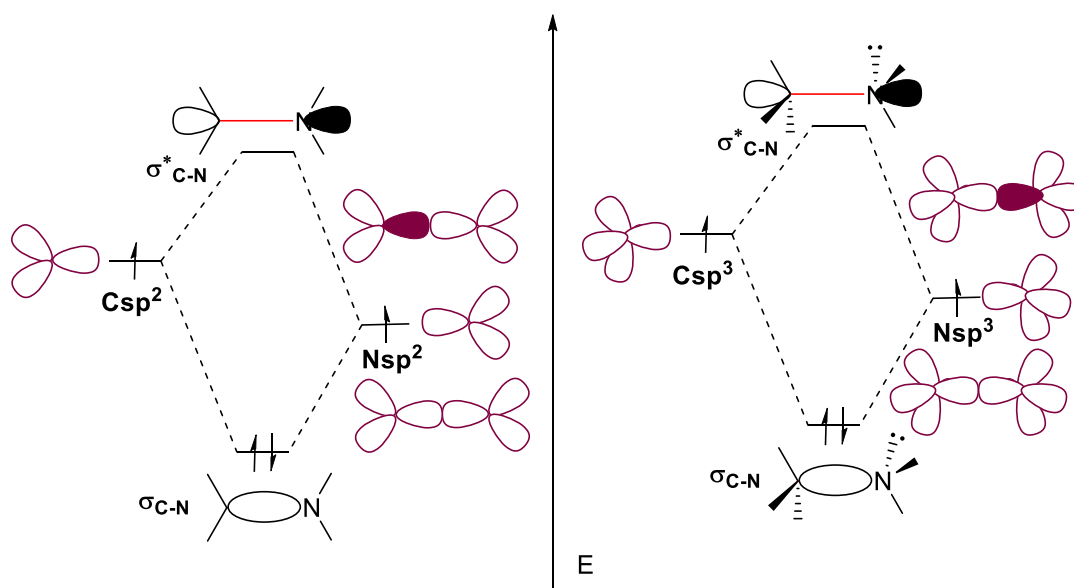
[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, - 0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

2)

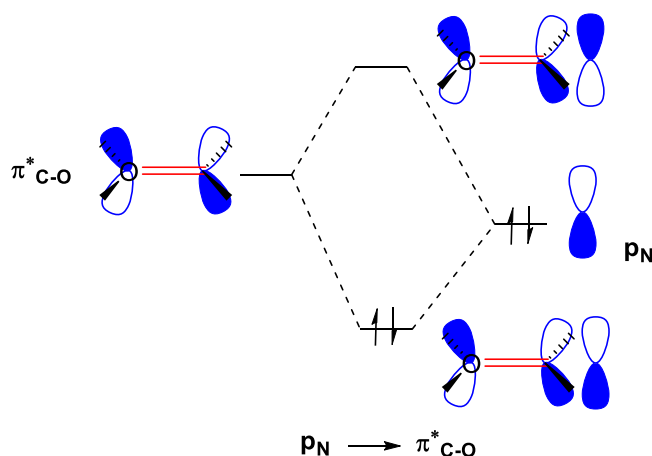


[Barème : 1.5 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



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



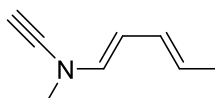
interaction p_N vers π^*_{C-O} conduisant à une double liaison partielle plus courte possible que pour la molécule A!

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

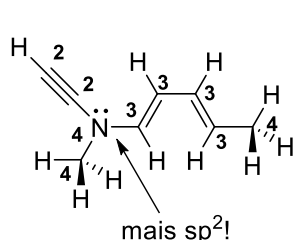
Exercice 2 (10 points, examen 2015-2016)

Pour la molécule dessinée ci-dessous :

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



1)



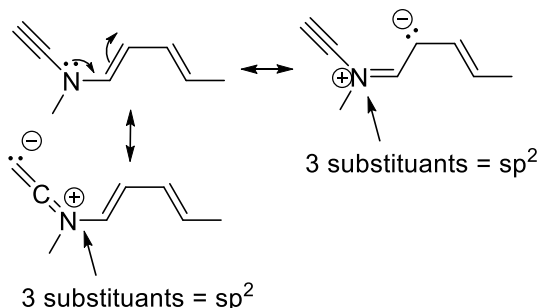
H = s

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

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

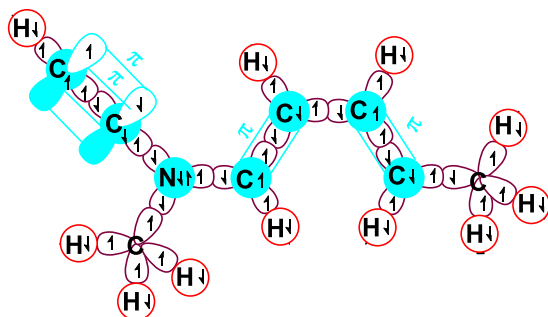
2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



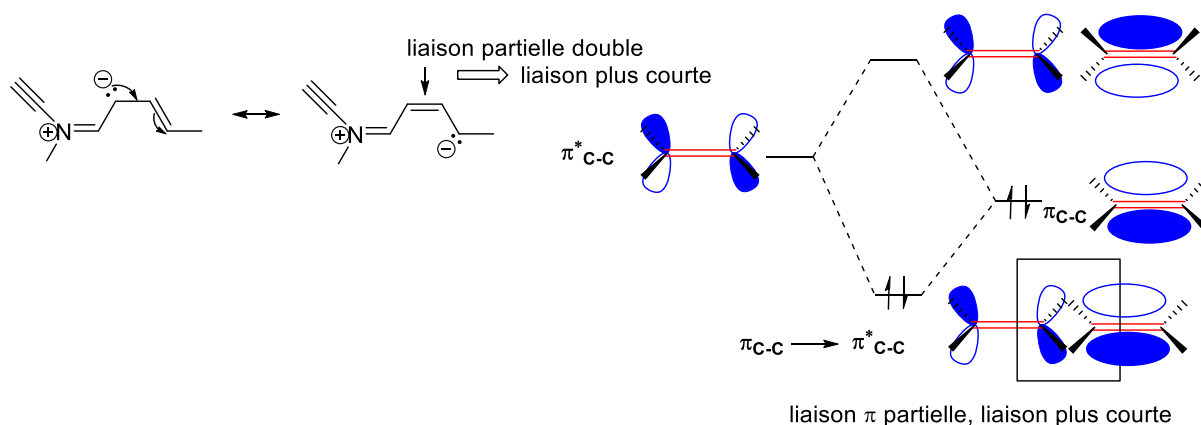
[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

2)



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

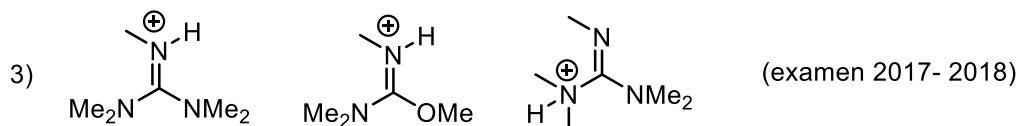
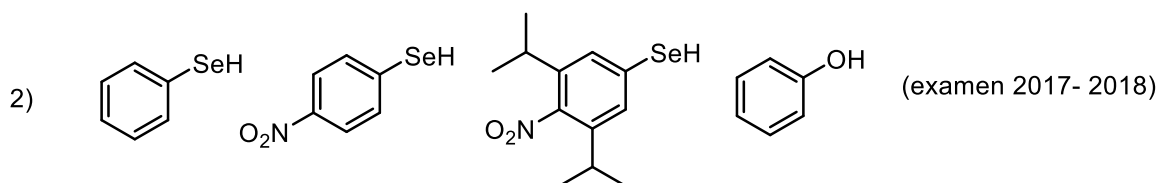
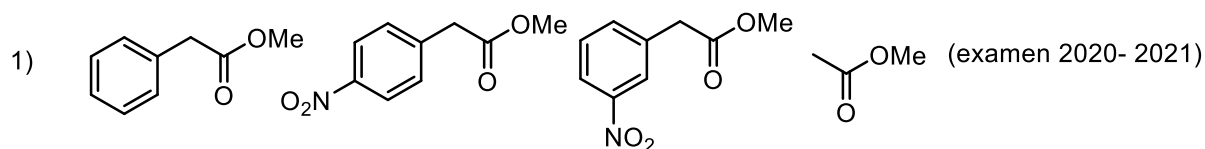
3)



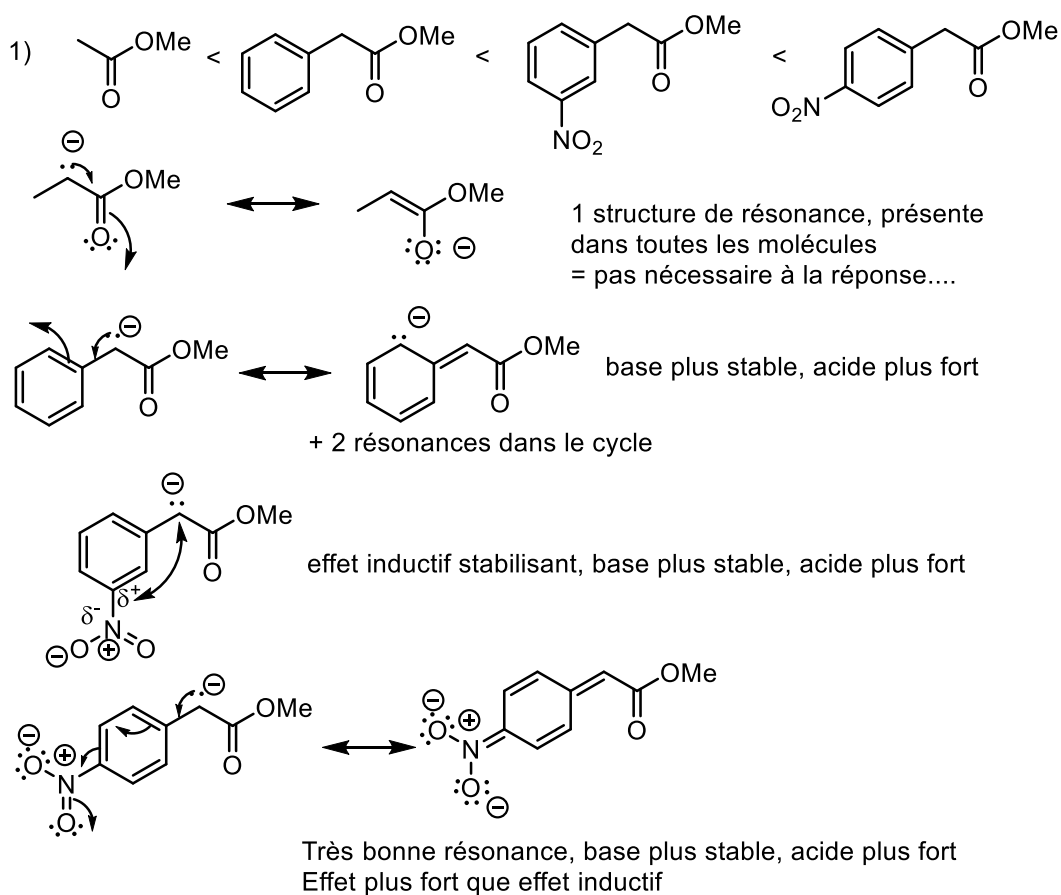
[Barème : 1 point pour la réponse correcte, 1 point pour la justification par structure de résonance, 2 points pour la justification par orbitales (1.5 points dessin, 0.5 point justification) Réponse alternative acceptée : utilisation de la structure de résonance pour dessiner une liaison pi pour justifier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

Exercice 3 (12 points)

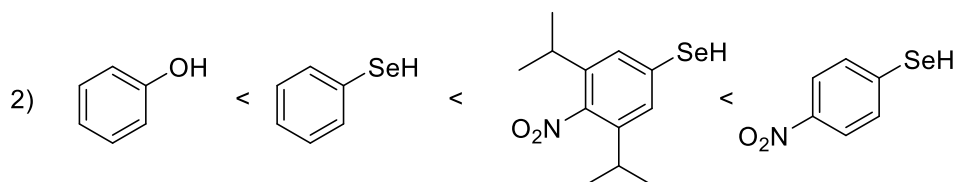
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). Justifiez vos réponses. (12 points)



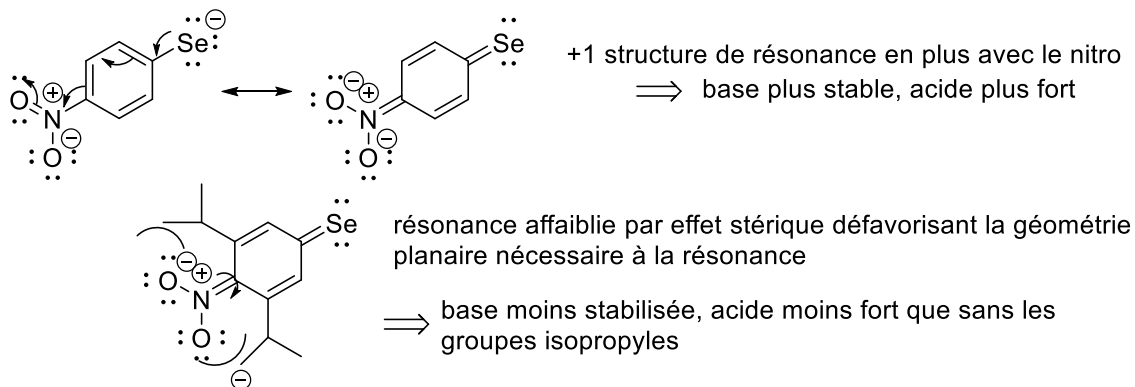
Réponses



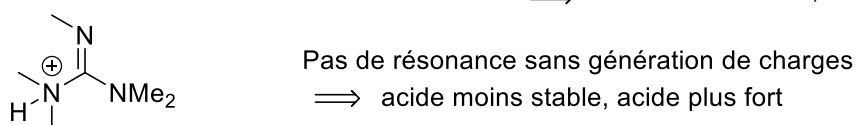
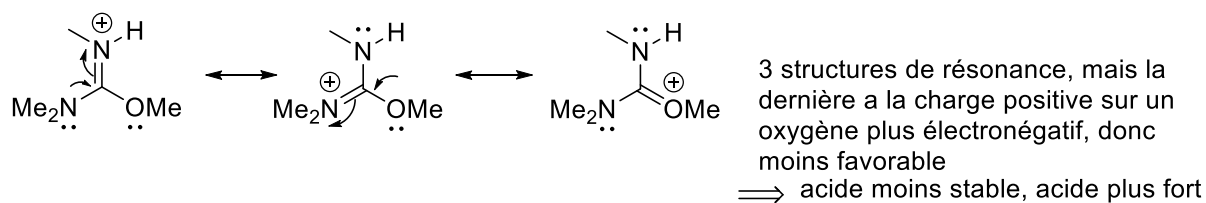
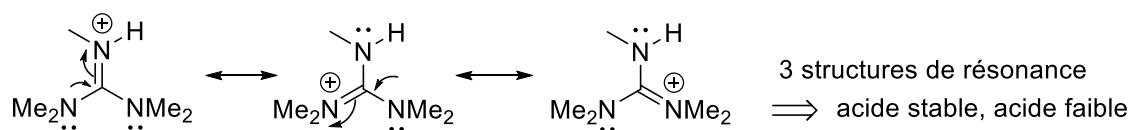
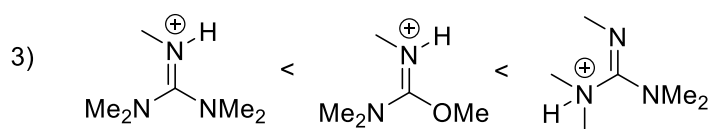
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le benzène, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro]



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



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



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