

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

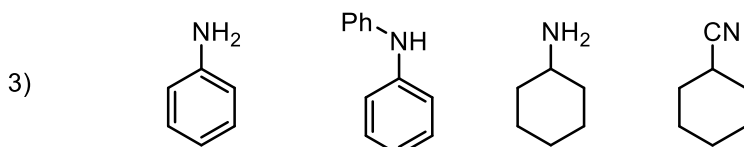
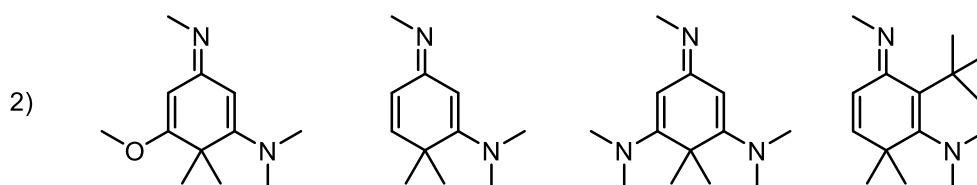
Téléphon +4121 693 93 88
e : +4121 693 97 00
Fax : jerome.waser@epfl.ch
E-mail : pfl.ch
Site web : <http://lcs0.epfl.ch>

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

Exercice 1 (12 points) Examen 2022-2023

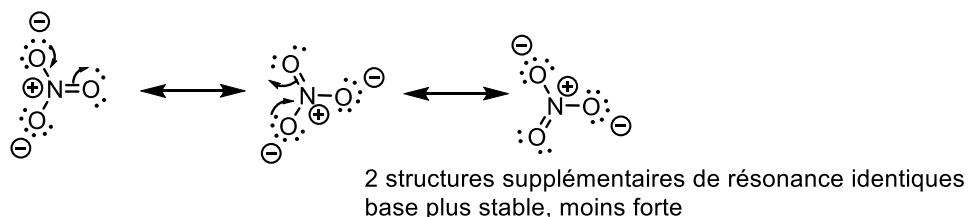
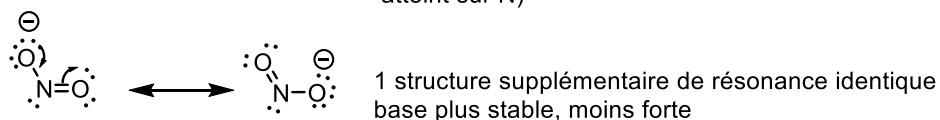
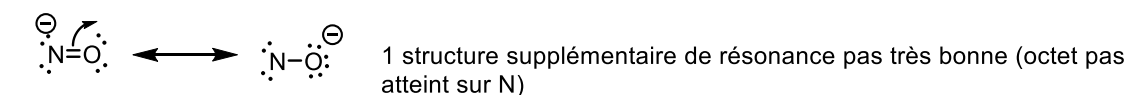
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (12 points)

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

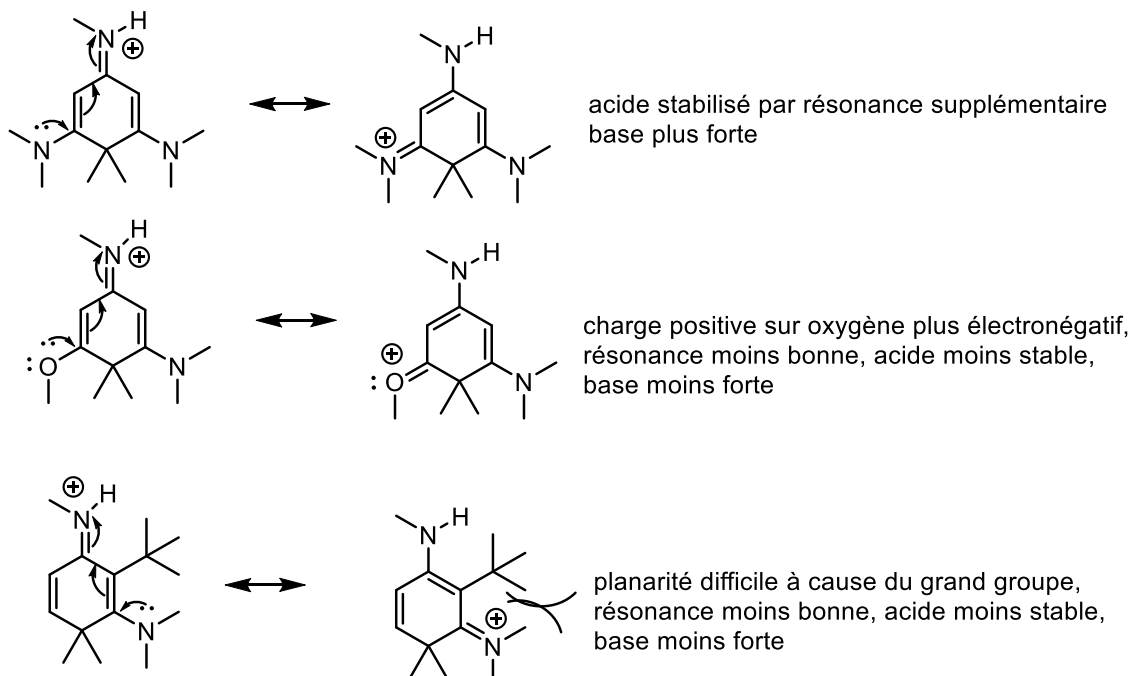
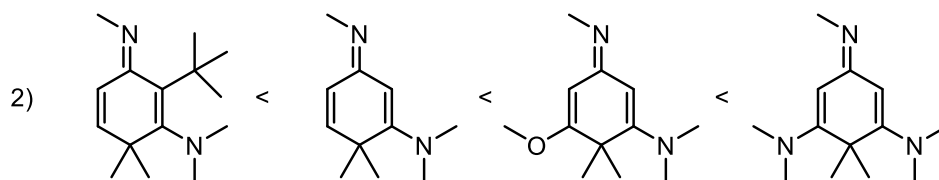


Réponses

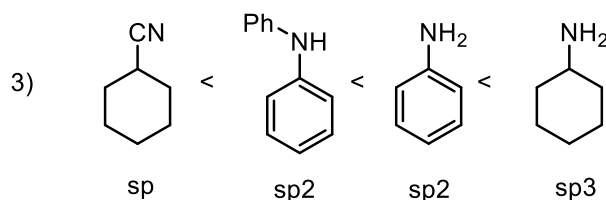
1) $NO_3^- < NO_2^- < NO^-$



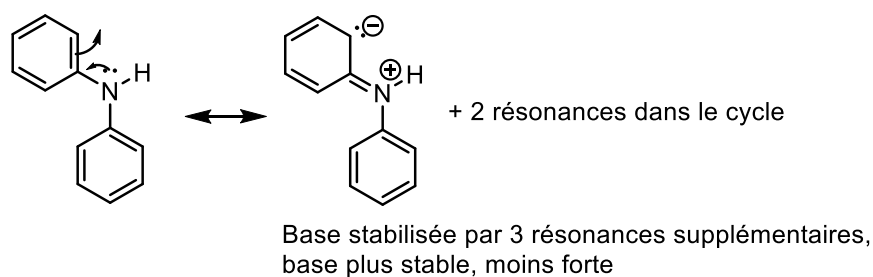
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]



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



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

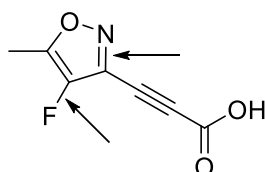


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour la résonance avec justification, 1.5 point pour l'hybridisation avec justification]

Exercice 2 (16 points, examen 2020-2021)

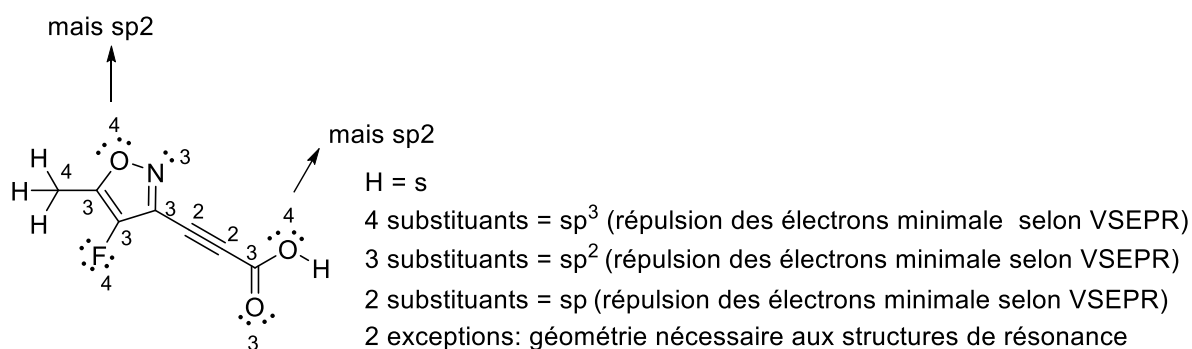
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)

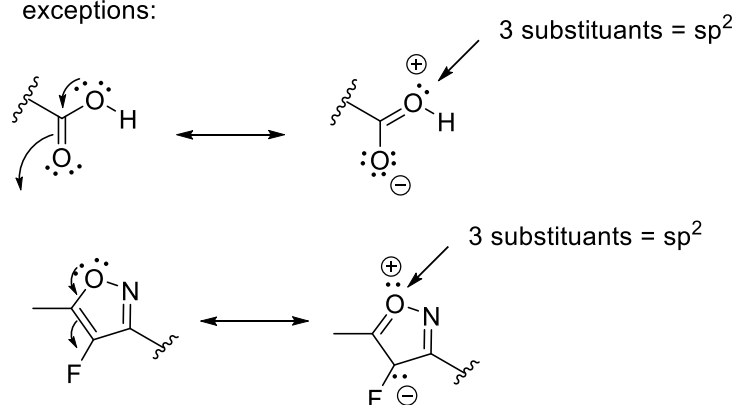


Réponses

1)



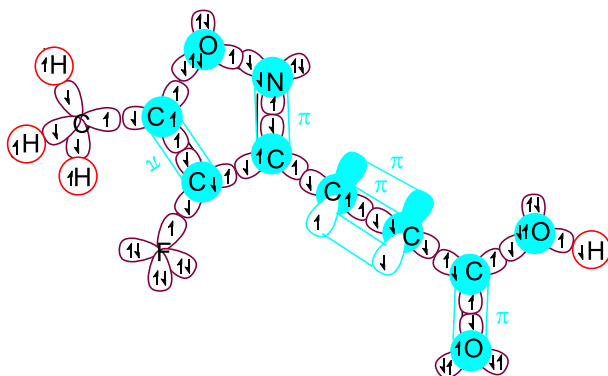
exceptions:



D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

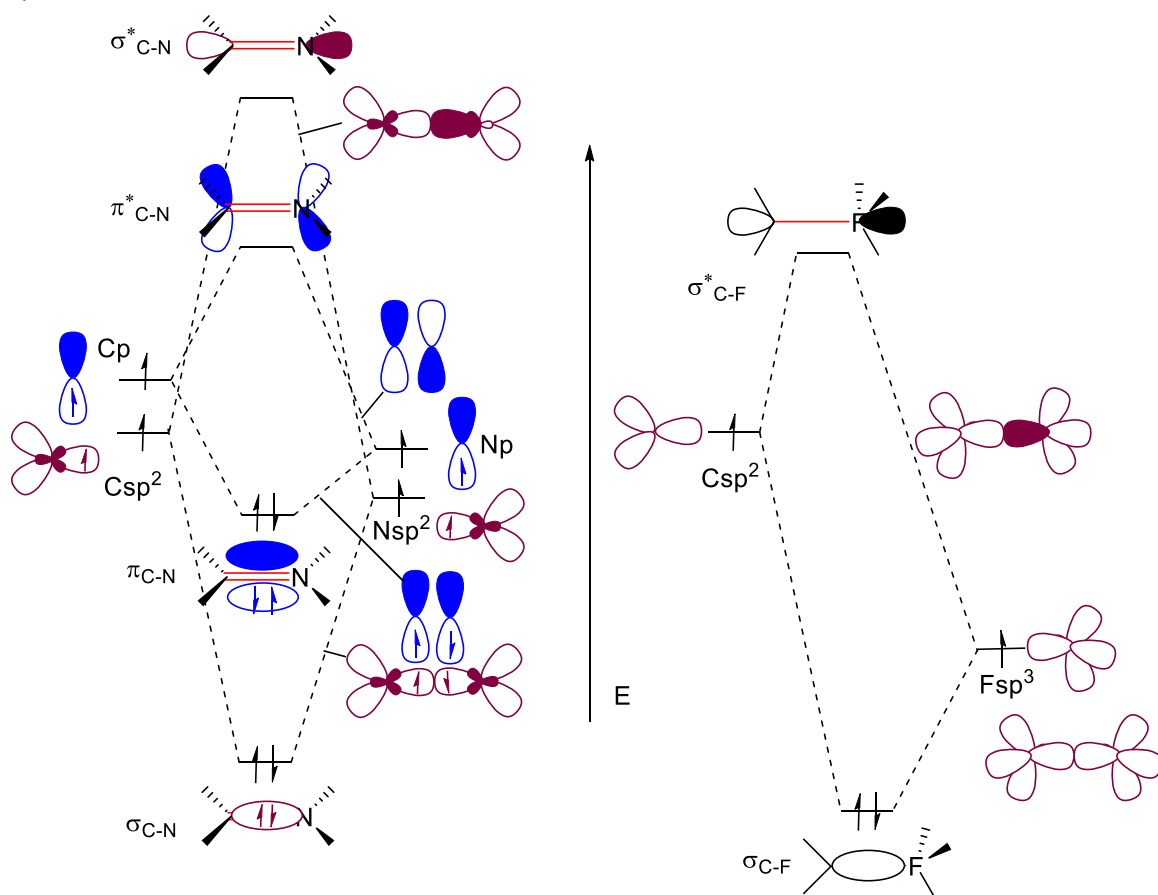
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

2)



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

3)

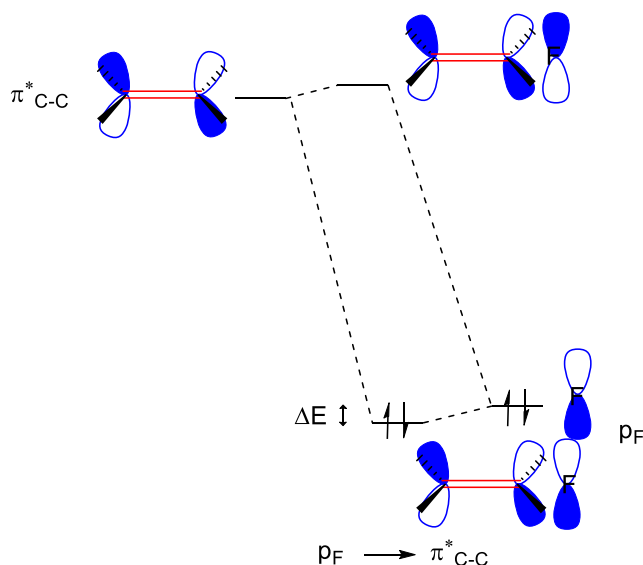


énergies orbitales: $Cp > Csp_2 > Np > Nsp_2 > Fsp_3$

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

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

4)



On s'attend à avoir une résonance/une interaction secondaire orbitale p_F vers π^*_{C-C} qui n'est possible que avec une hybridation sp_2 . Cependant, comme F est très électronégatif, la différence d'énergie entre p_F et π^*_{C-C} est très grosse, et le gain d'énergie ΔE donc très petit. Celui-ci ne suffit pas à compenser le coût d'énergie pour passer de sp_3 à sp_2 .

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

Exercice 3 –Examen 2021-2022 (16 points)

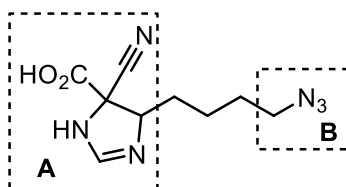
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

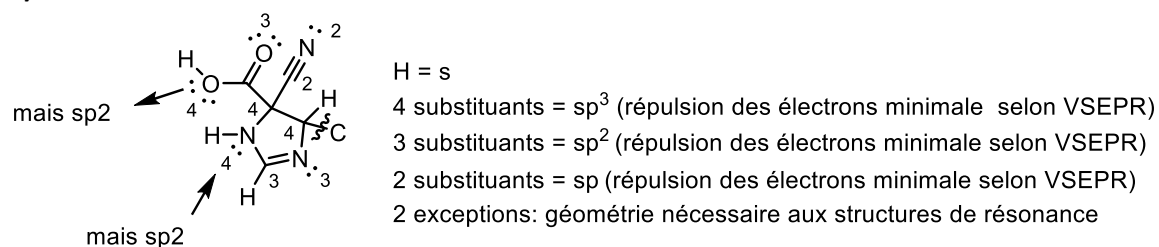
- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes inclus dans la partie A encadrée et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les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

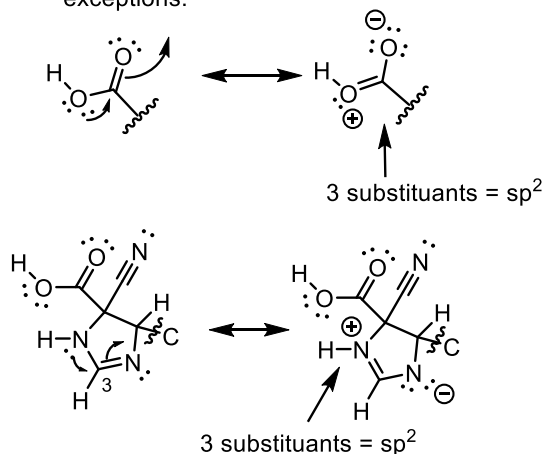
- 5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)

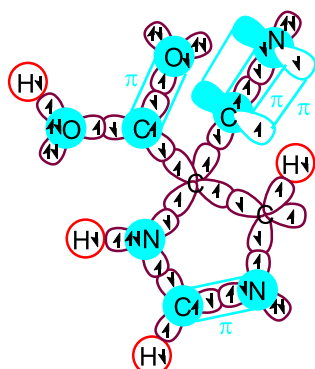


exceptions:



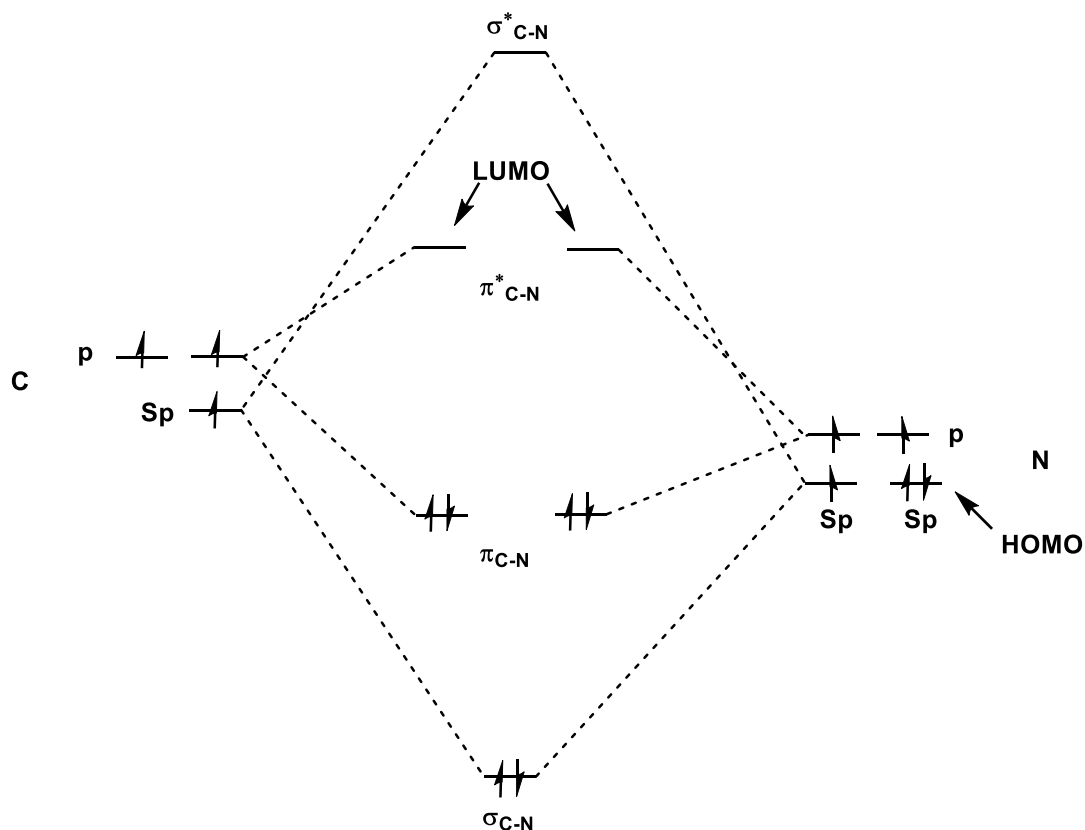
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 points, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point par exception avec la structure de résonance]

2)



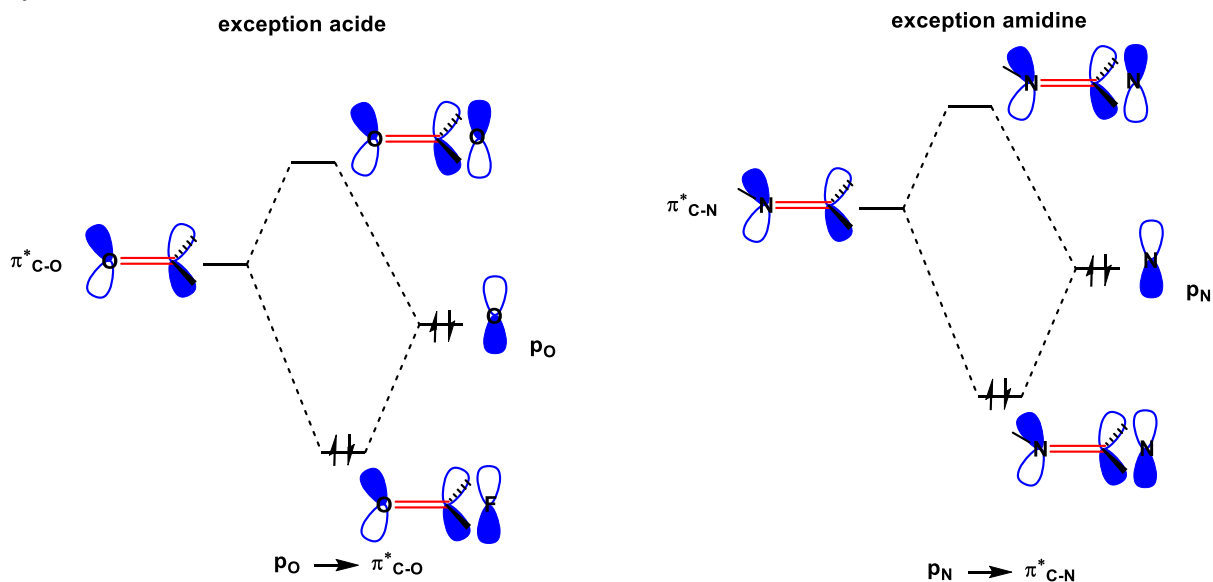
[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



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

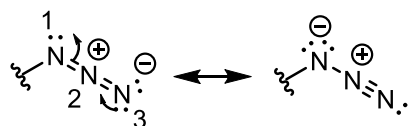
4)



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

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

5)



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

Dans les structures de résonances:

N1-N2 est soit simple soit double

N2-N3 est soit double soit triple

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