

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

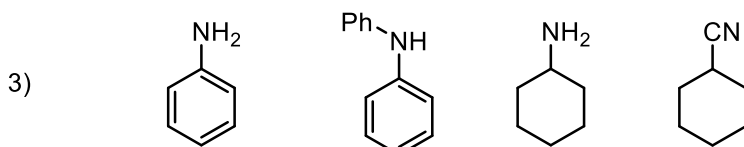
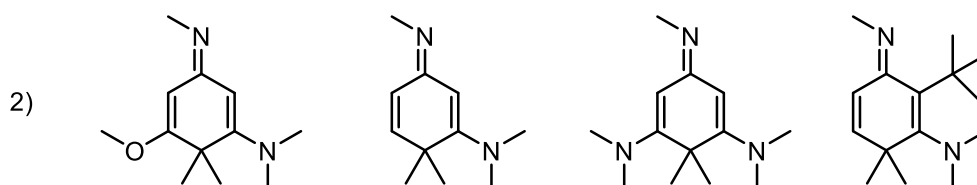
Téléphon +4121 693 93 88
e : +4121 693 97 00
Fax : jerome.waser@epfl.ch
E-mail : pfl.ch
Site web : <http://lcs0.epfl.ch>

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)

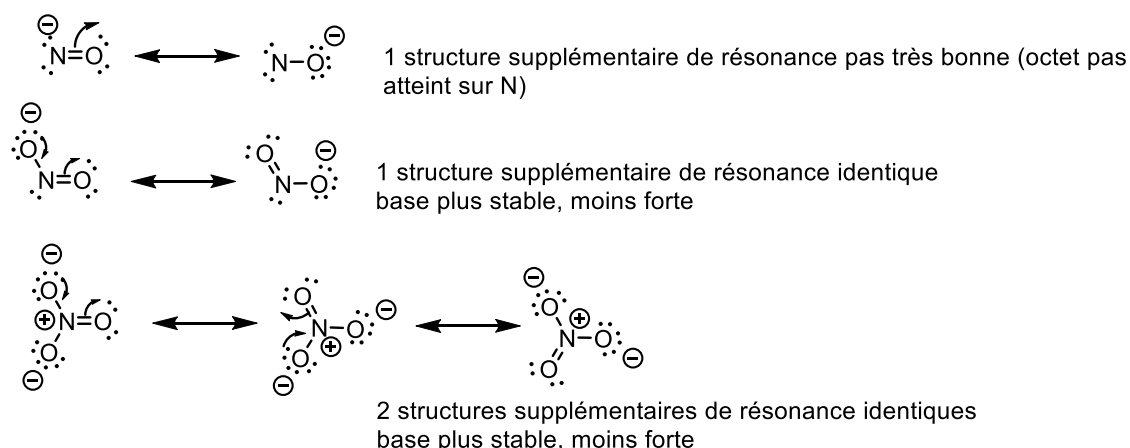
1) NO_2^- , NO_3^- , NO^-



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**.

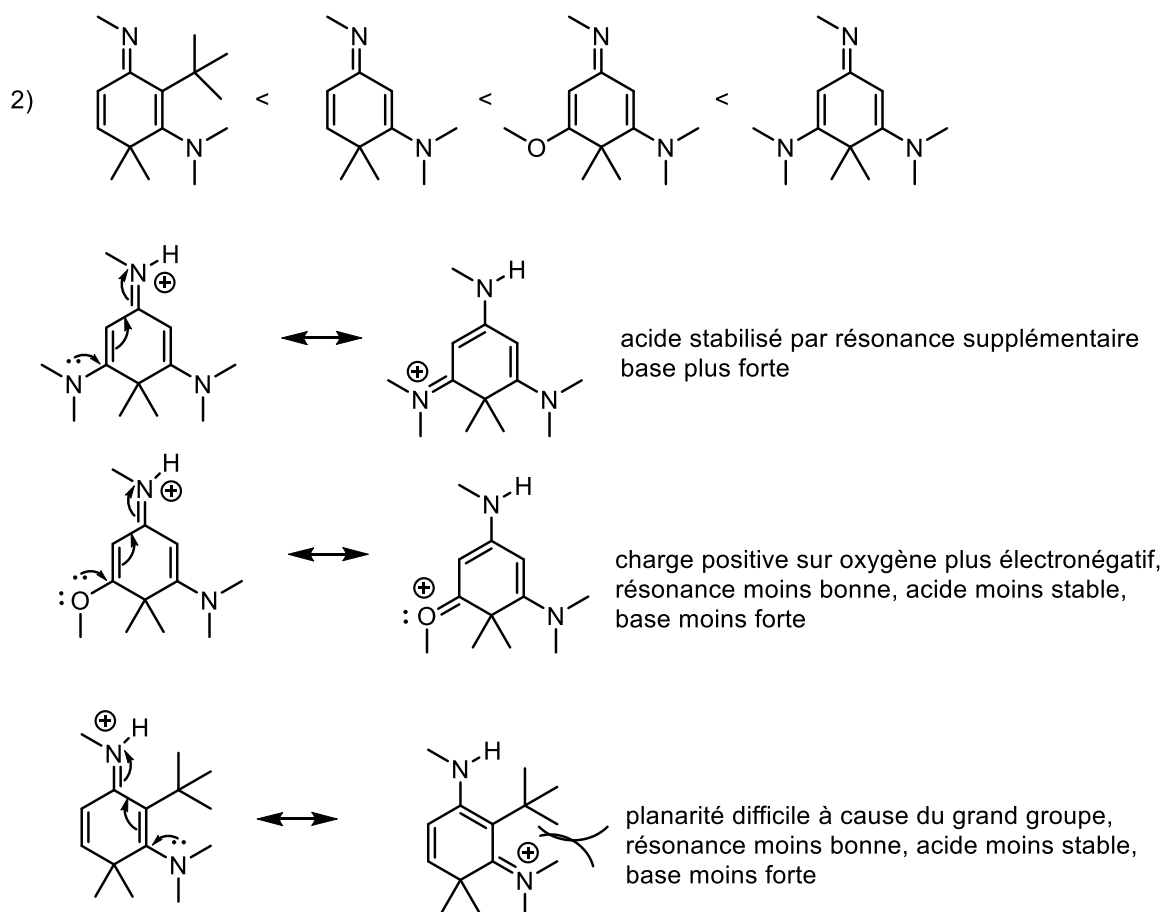
Réponses

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



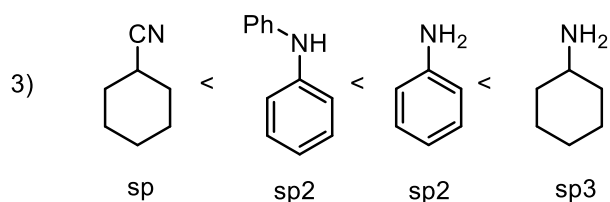
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les structures de résonance, 1 point pour la justification]

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

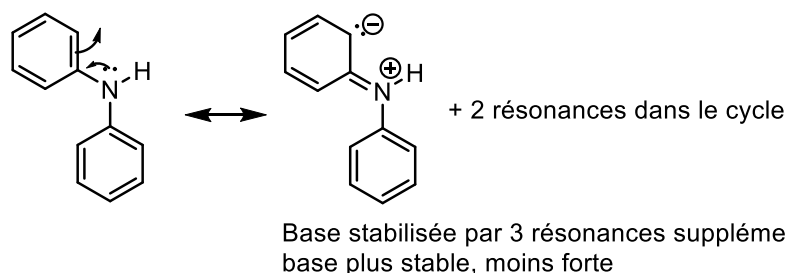


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance, 1 point pour l'effet de l'électronégativité, 1 point pour l'effet stérique]

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



effet d'hybridisation: stabilisation des électrons $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$, 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]

Commentaire: Il y a ici uniquement une paire d'électron sur un azote, et donc un seul candidat logique pour une position basique. Il s'agit donc de protoner la paire d'électrons de l'azote. Une première différenciation est basée sur l'hybridisation comme indiqué: Dans le groupe nitrile, l'azote n'a que 2 substituants et est sp . Les azotes adjacents aux cycles benzènes pourront faire des résonances et seront donc une exception à VSEPR et hybridisé SP^2 . Pour la dernière molécule sans système de liaisons multiples, il n'y a pas de structures de résonances et donc une hybridisation SP^3 . Pour différencier les deux molécules SP^2 , on pourrait penser à considérer le partenaire chargé d'abord. Cependant dans ce cas ajouter un proton sur l'azote éliminerait la possibilité de faire des résonance (au contraire du deuxième exercice ou les résonances n'étaient pas dérangées par la protonation). Il faut donc considérer exceptionnellement la forme neutre, et la molécule contenant 2 cycles benzènes a plus de possibilités de résonance, comme indiqué.

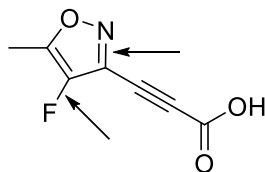
Exercice 2 (16 points, examen 2020-2021)

Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour 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 $\text{C}=\text{N}$ et la liaison simple $\text{C}-\text{F}$ 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

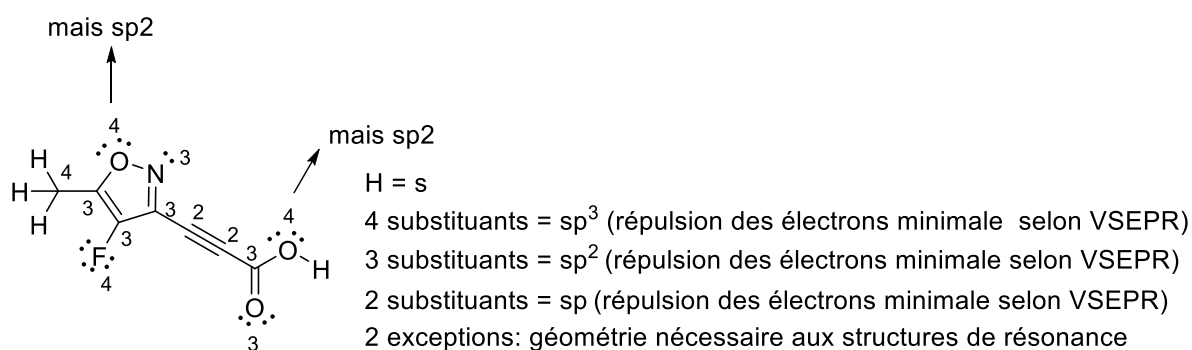
dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). (5 points)

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)

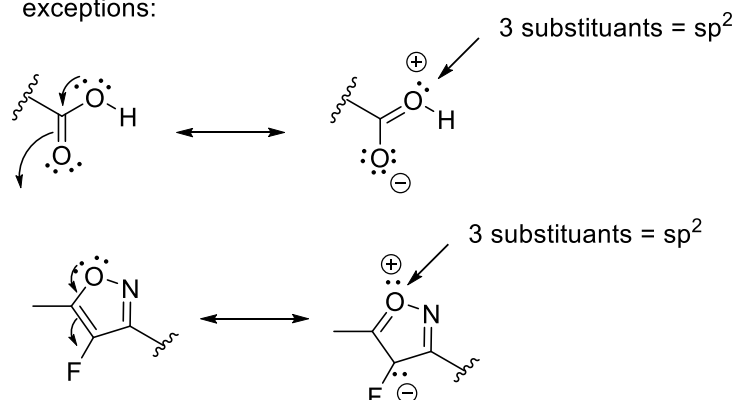


Réponses

1)



exceptions:

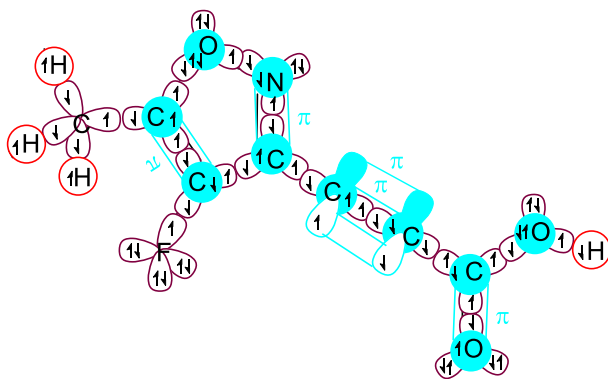


D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

[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 cette 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.

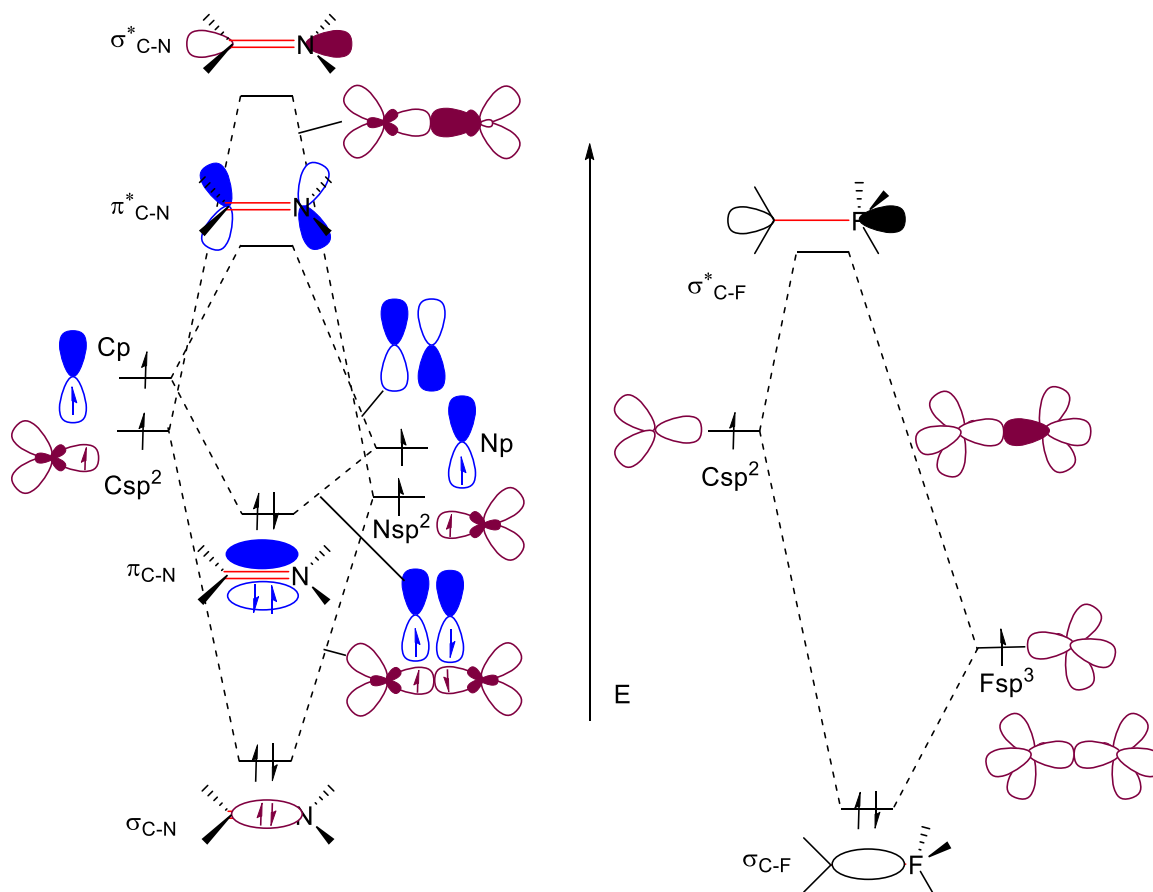
2)



[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)



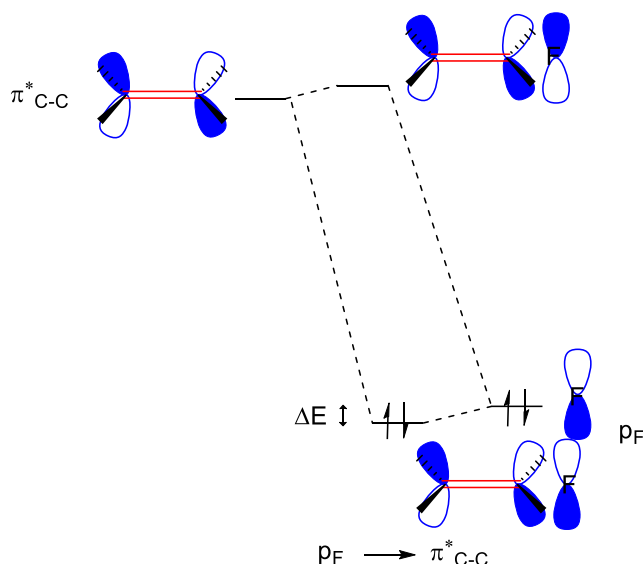
énergies orbitales: $Cp > Csp_2 > Np > Nsp_2 > Fsp_3$

"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 sp^2 plus bas que p). Les orbitales sp^2/sp^3 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 Fsp^3 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 sp_2 . Cependant, comme F est très électronégatif, la différence d'énergie entre p_F et π^*_{C-C} est très grosse, et le gain d'énergie ΔE donc très petit. Celui-ci ne suffit pas à compenser le coût d'énergie pour passer de sp_3 à sp_2 .

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

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

Exercice 3 –Examen 2021-2022 (16 points)

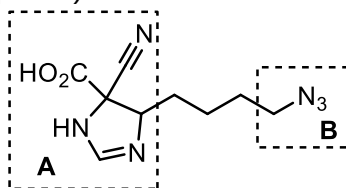
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

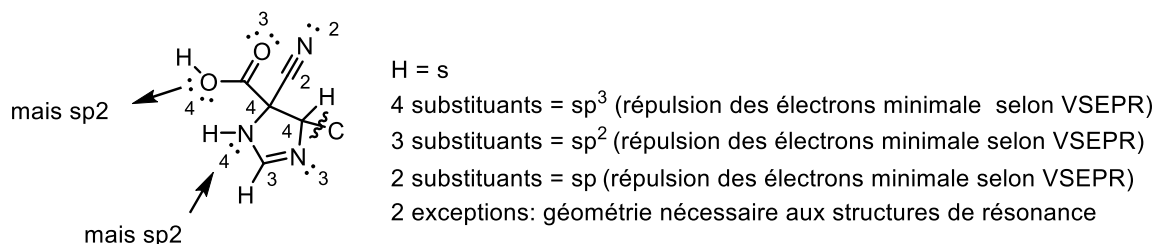
- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes inclus dans la partie A encadrée et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Pour la ou les exceptions au modèle VSEPR, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (4 points)
- 2) Dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la partie A encadrée de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (3 points)
- 3) Pour la triple liaison CN, construisez un diagramme d'énergie des orbitales incluant les paires d'électrons sur les atomes (si il y en a). Il n'est **pas nécessaire** de redessiner la structure des orbitales et les interactions 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:

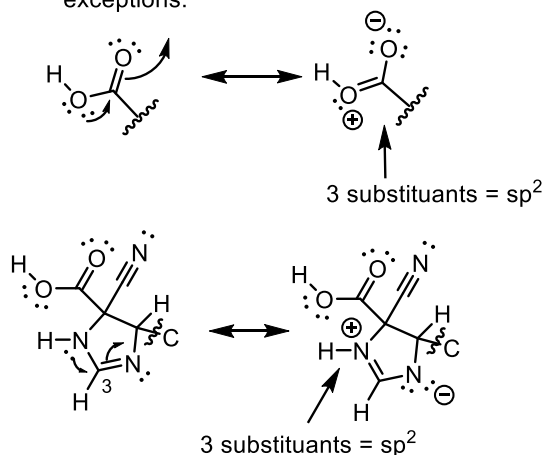
5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)



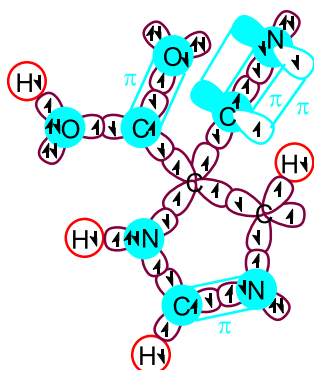
exceptions:



[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]

Commentaires: Dans cette 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.

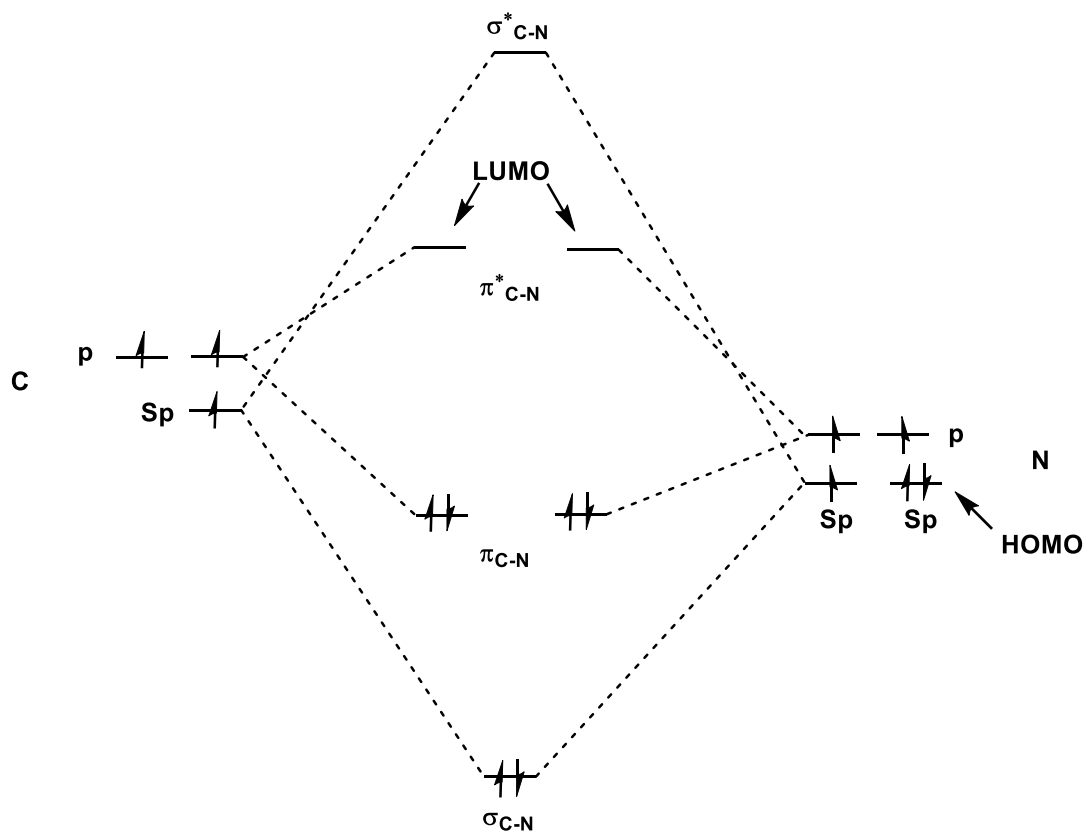
2)



[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 orbitales p des atomes hybridisés sp qui doit se retrouver dans le plan. On peut ensuite indiquer les liaisons pi par rapport à la structure de résonance dominante, ici la molécule dessinée dans la donnée. La dernière étape est d'ajouter les électrons. Le mieux est de commencer d'ajouter les électrons dans les liaisons sigma et pi, un électron sur chaque atome, de spin opposés. Les paires d'électrons peuvent être ensuite ajoutées dans les orbitales restantes (sp, sp², sp³ ou p selon les atomes).

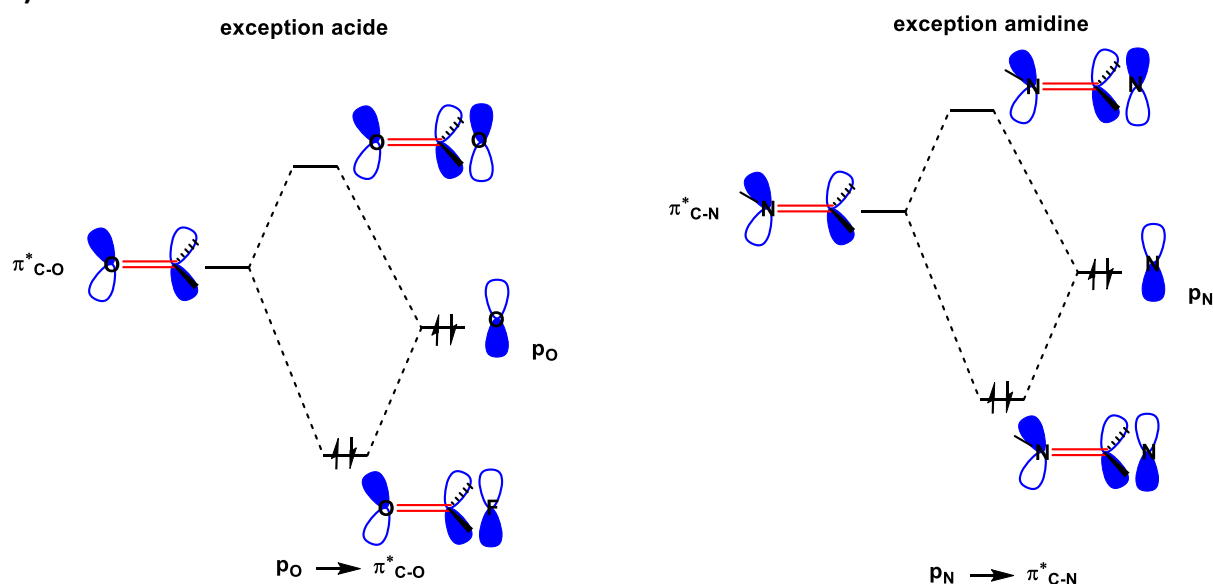
3)



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

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

4)

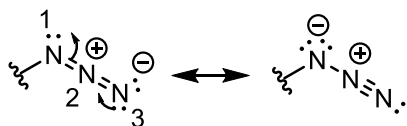


La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp², pas sp³

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

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

5)



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

Dans les structures de résonances:

N1-N2 est soit simple soit double

N2-N3 est soit double soit triple

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

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