

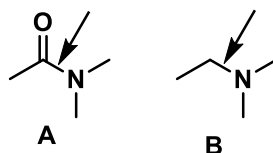
Chimie Générale Avancée I

Exercices_Séance n°4_12 décembre 2025-solutions

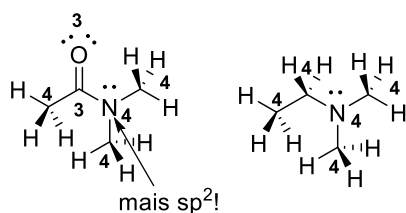
Exercice 1 - Examen AIMF 2019-2020 (10 points)

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)



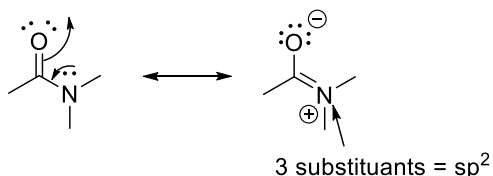
H = s

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

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

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

1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance

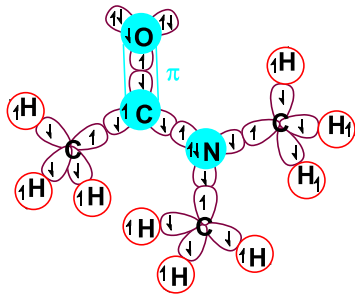


[Barème : 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, - 0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

[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 substituents 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.]

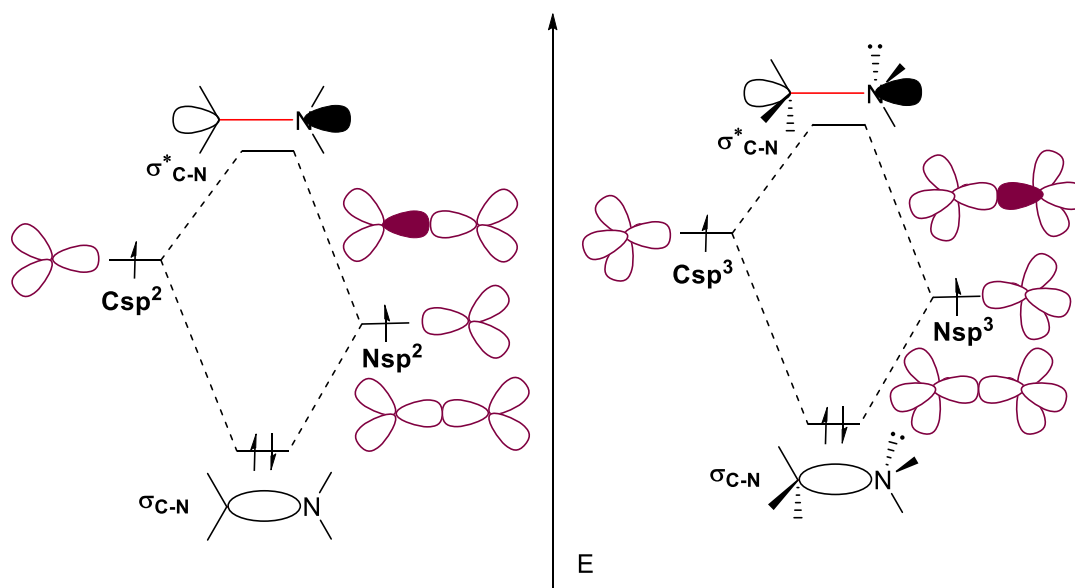
2)



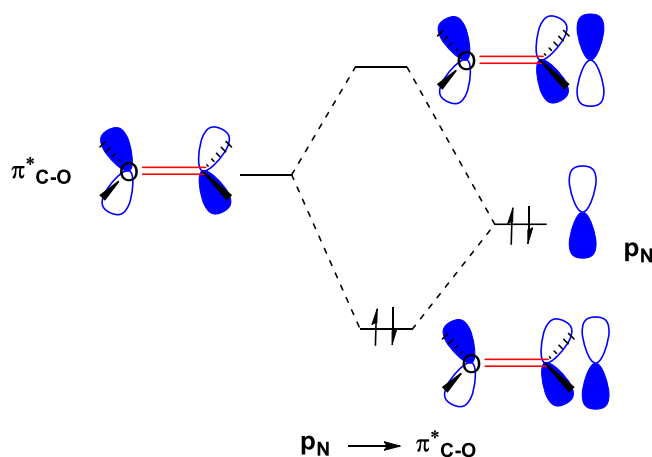
[Barème : 1.5 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

[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)]

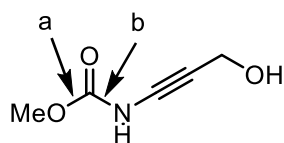
[Commentaire: La structure des orbitales atomiques s'obtient de la question 2. Les énergies relatives des orbitales s'obtiennent d'abord en se basant sur l'électronégativité des atomes: $C < N$ avec les atomes électronégatifs plus bas. A l'intérieur d'un même atome, les orbitales contenant plus de s 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]

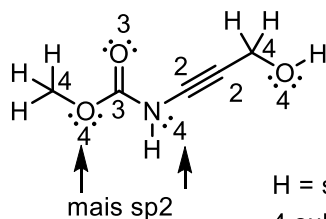
Exercice 2 (16 points, examen 2023-2024)

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)



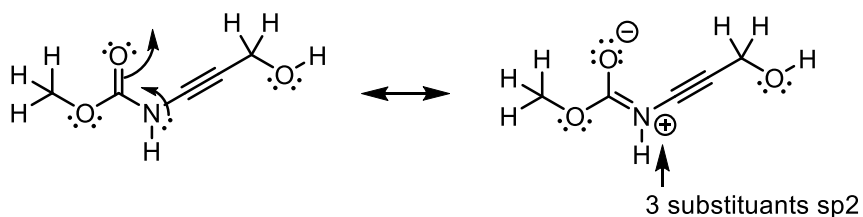
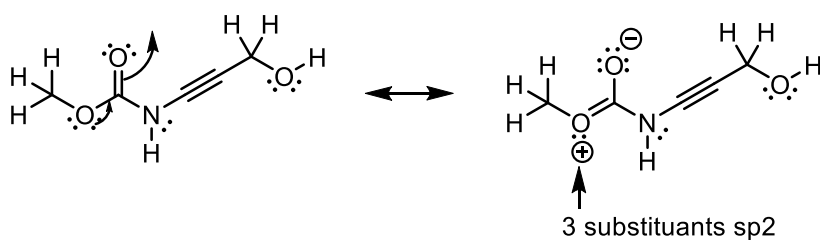
H = s

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)

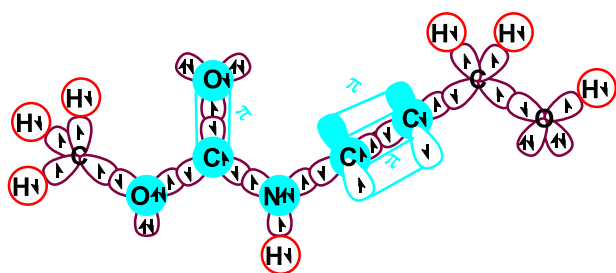
2 exceptions: géométrie nécessaire aux structures de résonance



[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)

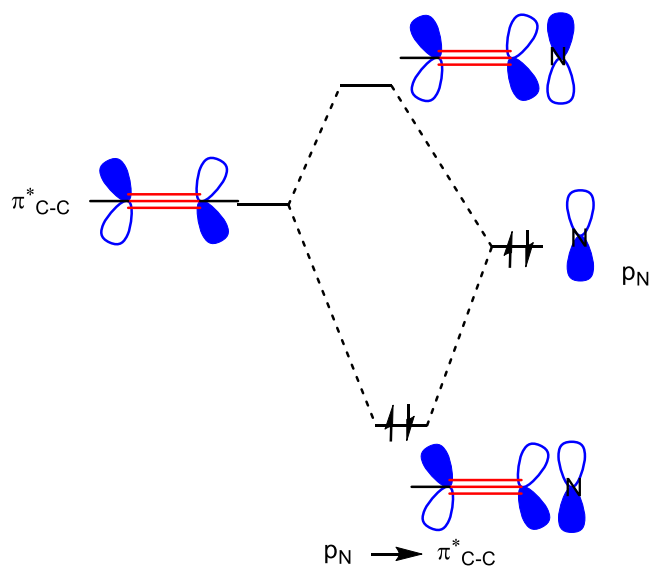
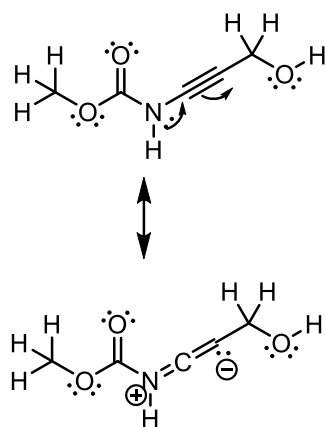


[Barème: 2 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 1 point pour les électrons (1 erreur tolérée, 2-3 erreurs: 0.5 points). Les dessins illisibles sont incorrects.]

[Commentaires: Une approche systématique comme faite en cours est recommandée: D'abord dessiner le système de liaisons sigma contenant les orbitales s , sp , sp^2 et sp^3 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 (sp^2 , sp^3 ou p selon les atomes).]

3)

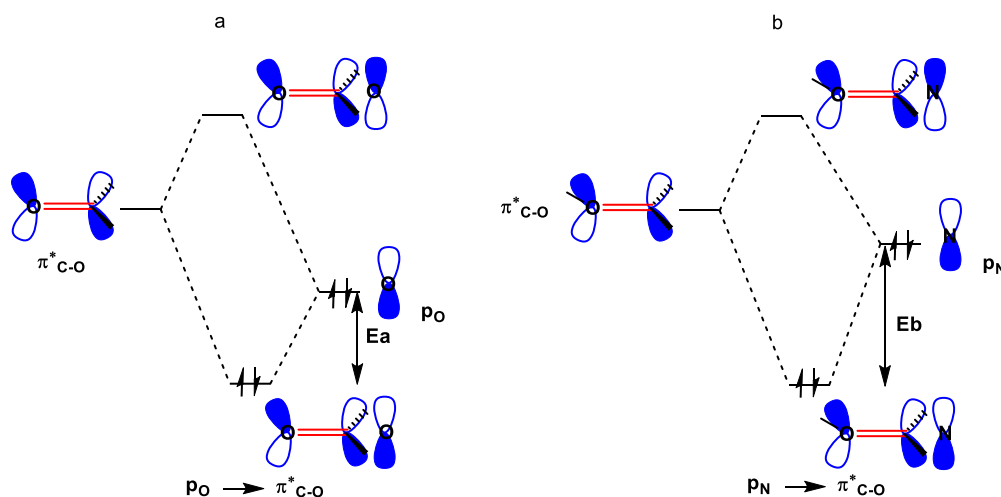
interaction avec paire d'électrons de l'azote



[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.

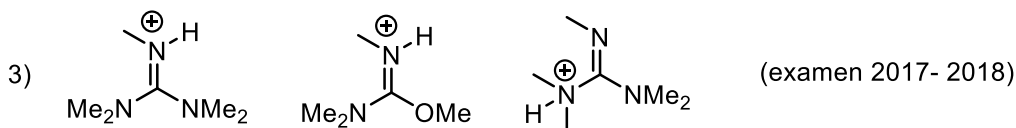
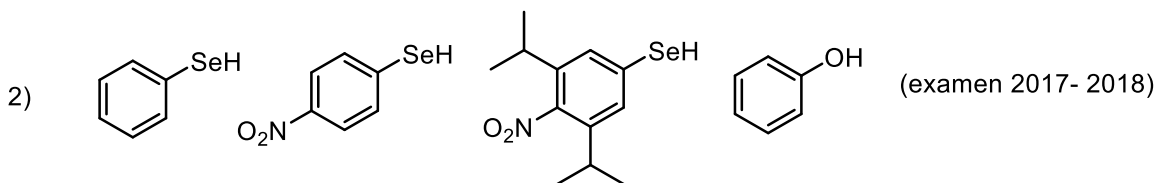
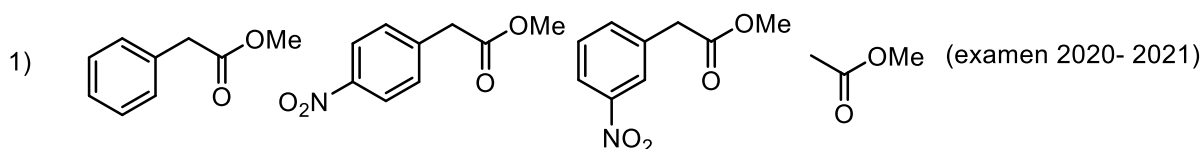
[Barème: 2 points pour chaque diagramme d'interactions orbitales, 1 point pour la justification]

[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.

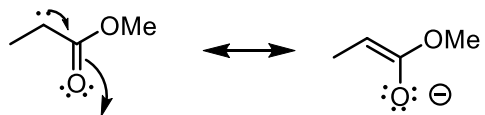
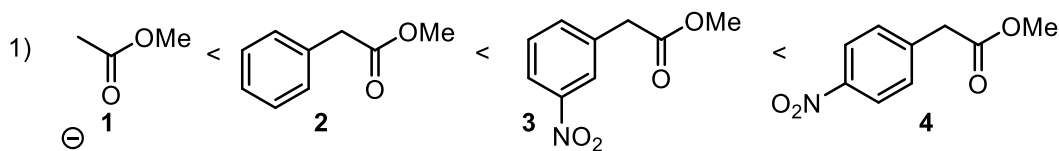
Par conséquent, l'orbital p de l'azote est plus proche en énergie de l'orbitale de C=O. L'interaction est meilleure et le split en énergie plus grand. Cela conduit à une double liaison partielle plus forte, est donc une rotation plus ralentie autour de la liaison C-N. On remarque que le split d'énergie 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)

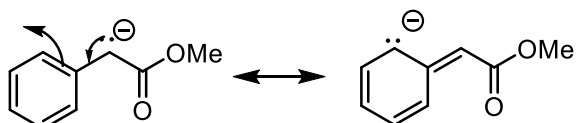
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). Justifiez vos réponses. (12 points)



Réponses

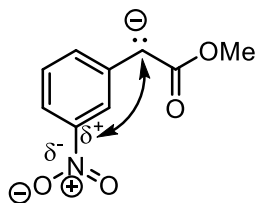


1 structure de résonance, présente dans toutes les molécules = pas nécessaire à la réponse....

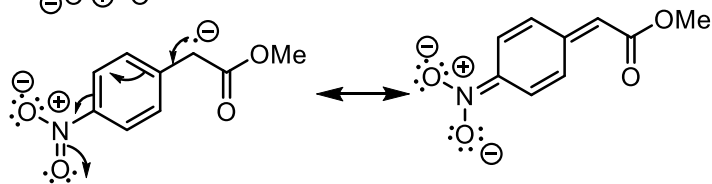


base plus stable, acide plus fort

+ 2 résonances dans le cycle



effet inductif stabilisant, base plus stable, acide plus fort

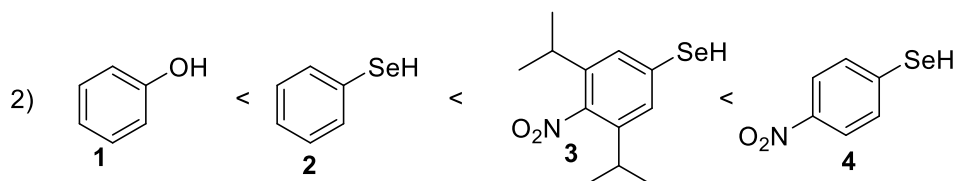


Très bonne résonance, base plus stable, acide plus fort
Effet plus fort que effet inductif

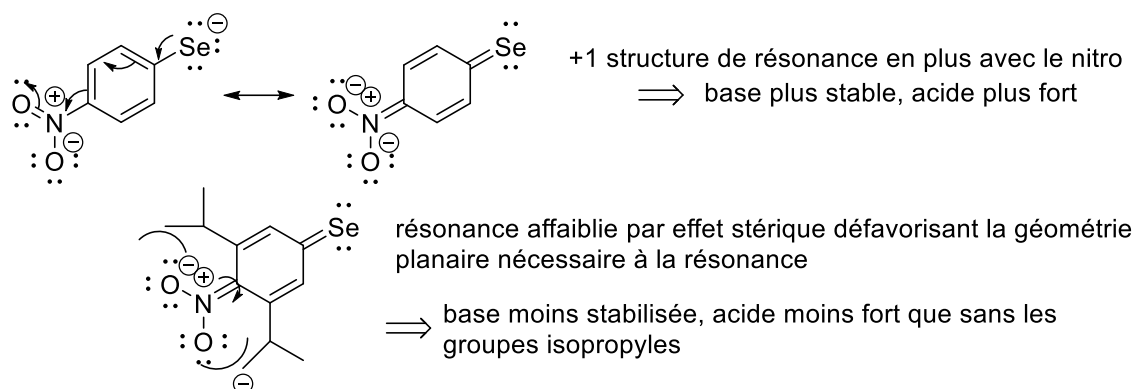
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le benzène, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro.]

[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.]

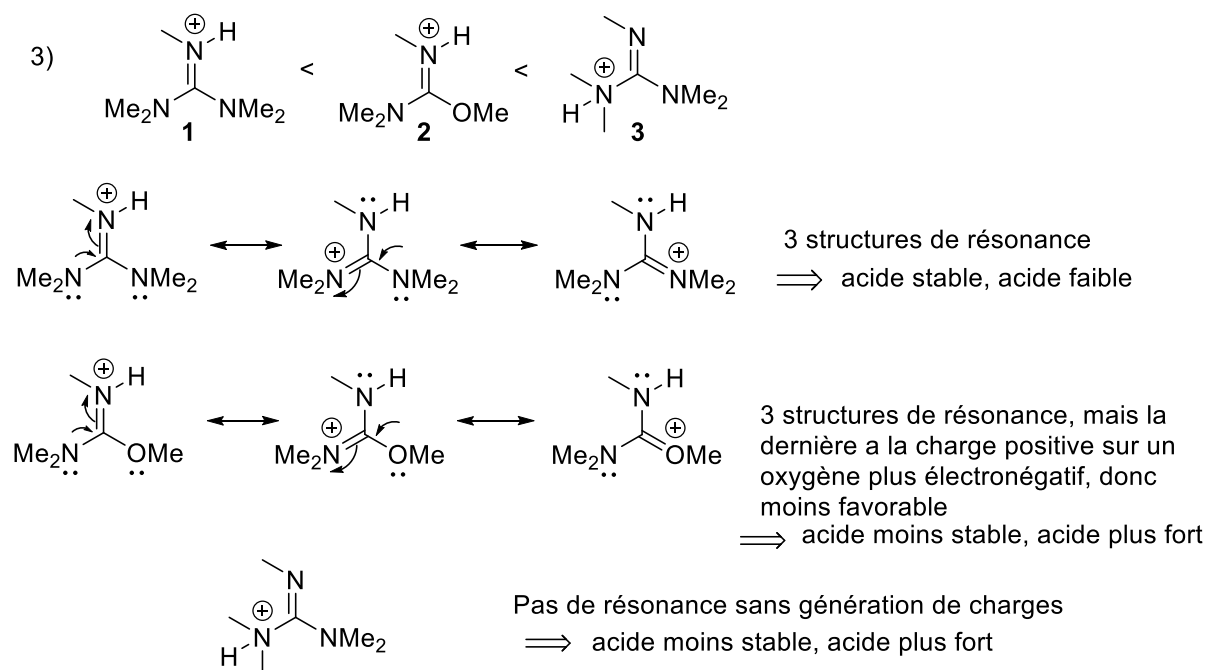


ROH < RSeH, car : taille des atomes: O < Se et charge négative des bases mieux stabilisée sur grand atome, donc acides plus forts



[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 plane 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.]