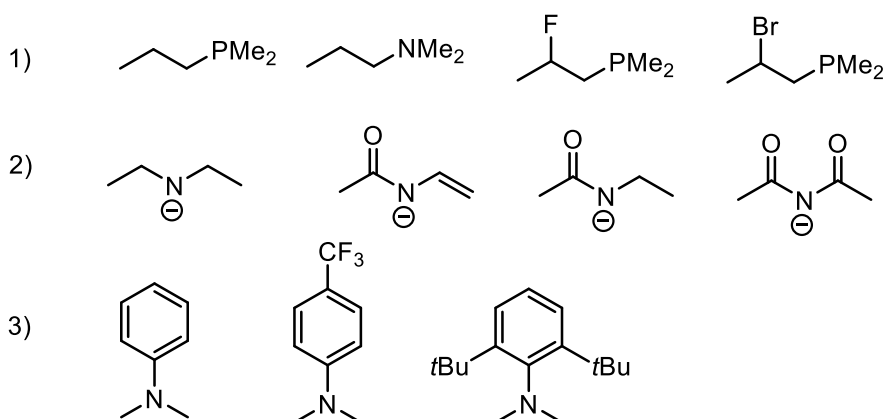


EPFL ISIC Téléphone +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser e : +4121 693 97 00
 Bât BCH 4306 Fax : jerome.waser@e
 CH 1015 Lausanne E-mail : pfl.ch
 Site web : <http://lcs0.epfl.ch>

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

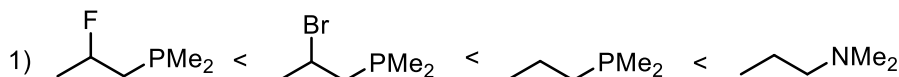
Exercice 1 (12 points) Examen 2023-2024

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



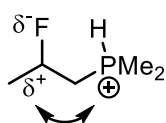
Commentaire général: on demande de classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc considérer une réaction chimique **qui ajoute un proton aux molécules dessinées**. Il est en général conseillé de considérer **d'abord le partenaire chargé, sauf si celui-ci perd une structure de résonance**.

Réponses



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

2) effet inductif



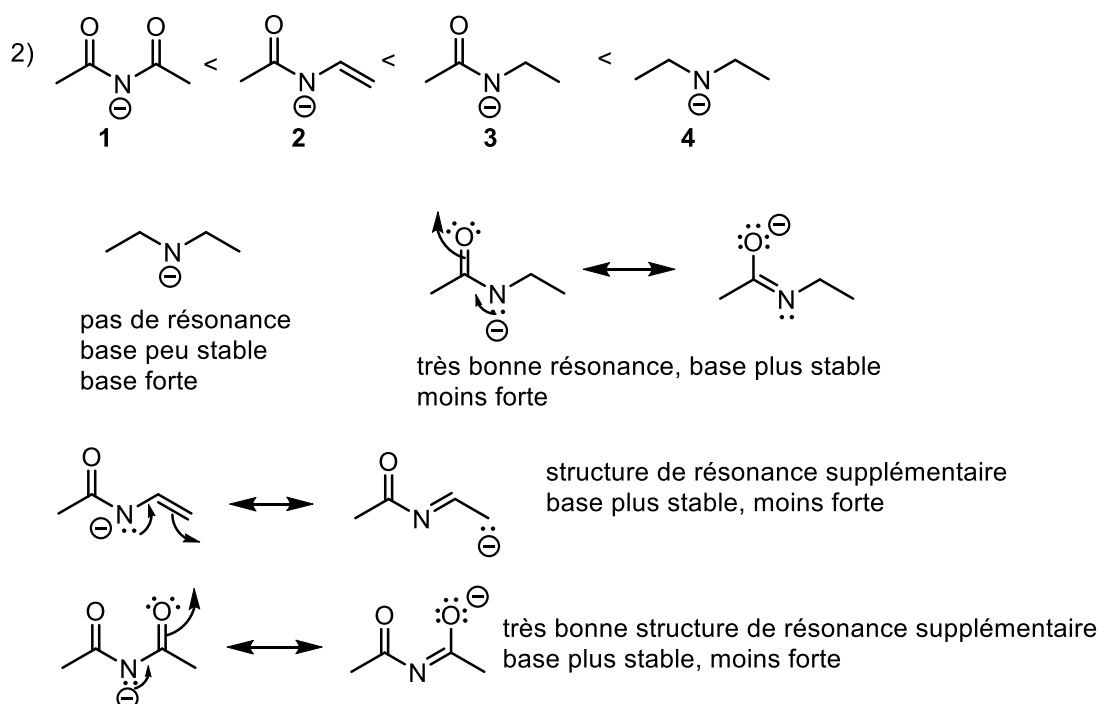
acide déstabilisé par effet inductif,
 acide plus fort, base moins forte

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.]

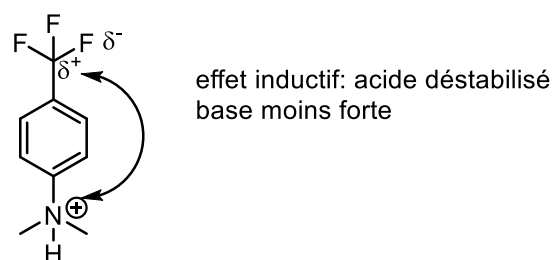
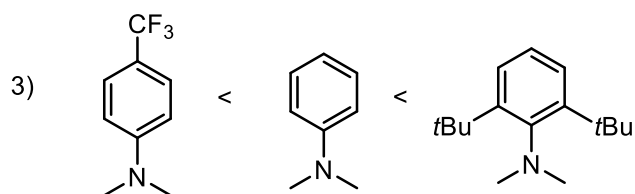


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance de l'amide, 1 point pour la résonance sur l'alcène, 1 point pour la résonance supplémentaire de l'imide]

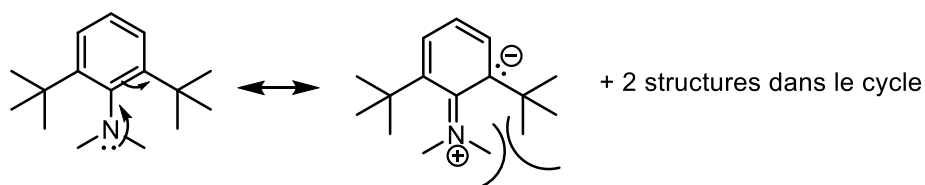
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires d'électrons sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées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

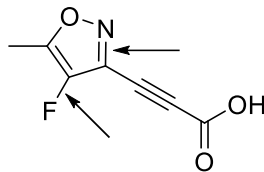
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par basicité croissante. Il faut donc **identifier les électrons les plus basiques**. Ici on a des paires d'électrons et des liaisons covalentes. Les paires sont plus basiques (seule exception : liaisons extrêmement polarisées avec des atomes 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)

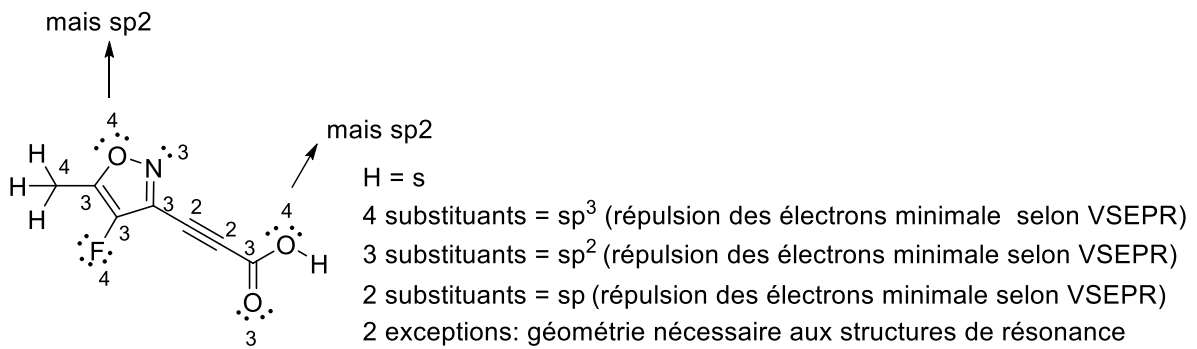
Pour la molécule dessinée ci-dessous:

- 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)

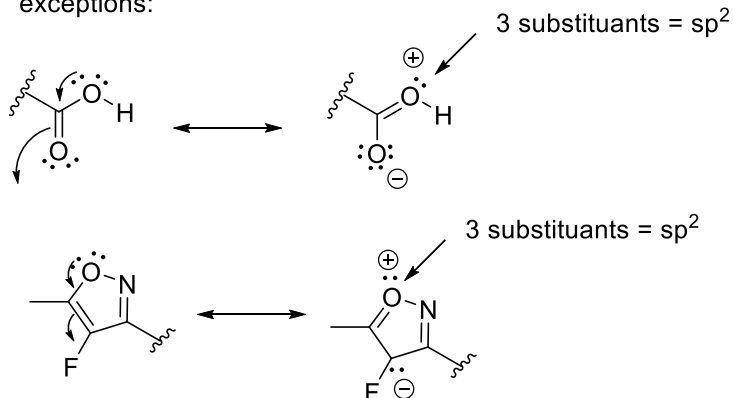


Réponses

1)



exceptions:

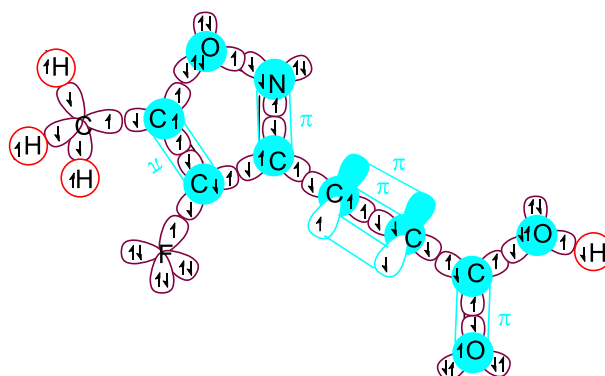


D'autres résonances sont également correctes, une suffit.

[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 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 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.]

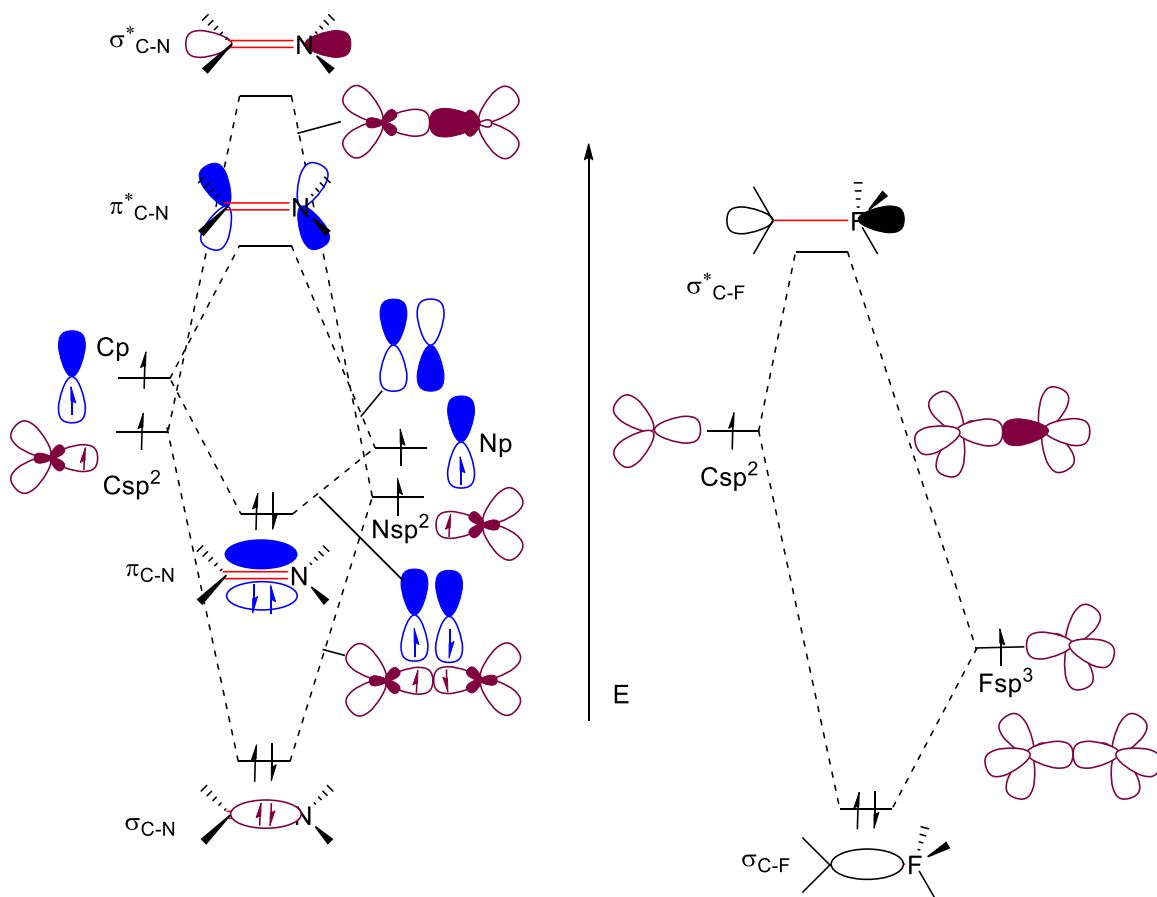
2)



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

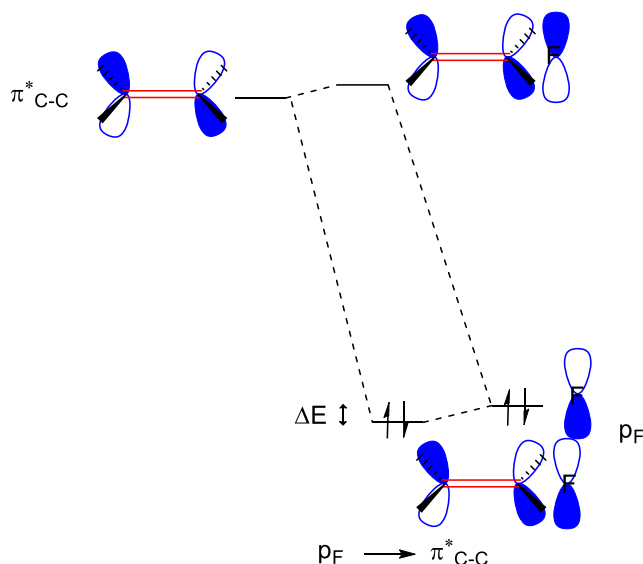
"split": $\sigma_{C-N} > \sigma_{C-F} > \pi_{C-N}$

[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 pi*_{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 pi*_{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:

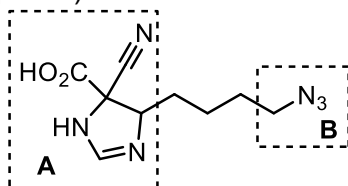
Uniquement pour la partie A encadrée de la molécule:

- 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)

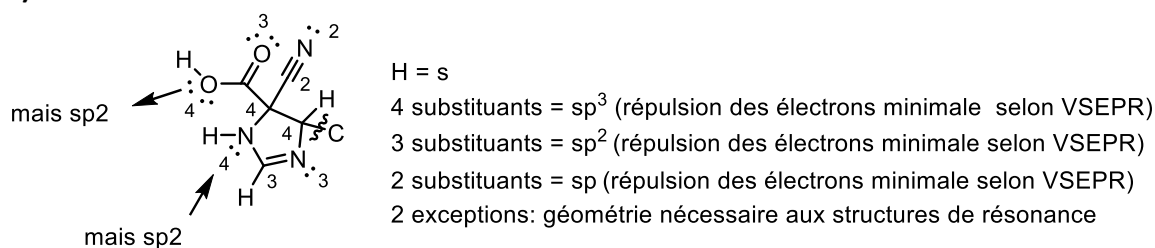
4) Justifier une exception au modèle VSEPR de votre choix à l'aide d'interactions orbitales secondaires. Dessiner le diagramme avec les énergies relatives en incluant la structure des orbitales de départ ainsi que les interactions orbitales. (3 points)

Uniquement pour la partie B encadrée de la molécule:

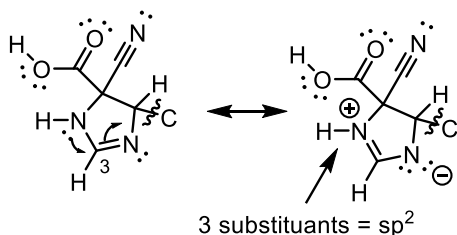
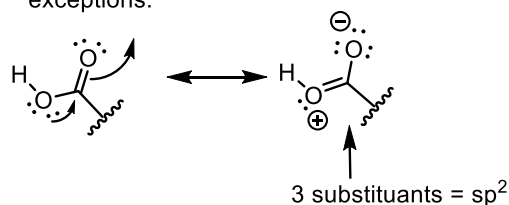
5) Dessiner les deux structures de résonance les plus importantes de la partie B de la molécule. Déterminer laquelle des liaisons azote-azote est la plus courte en justifiant à l'aide des structures de résonance. (3 points)



1)



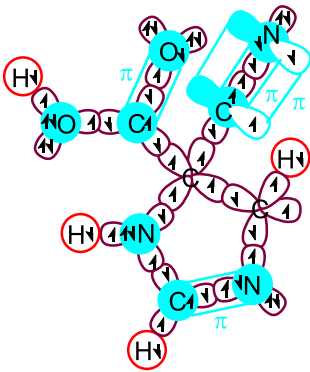
exceptions:



[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.]

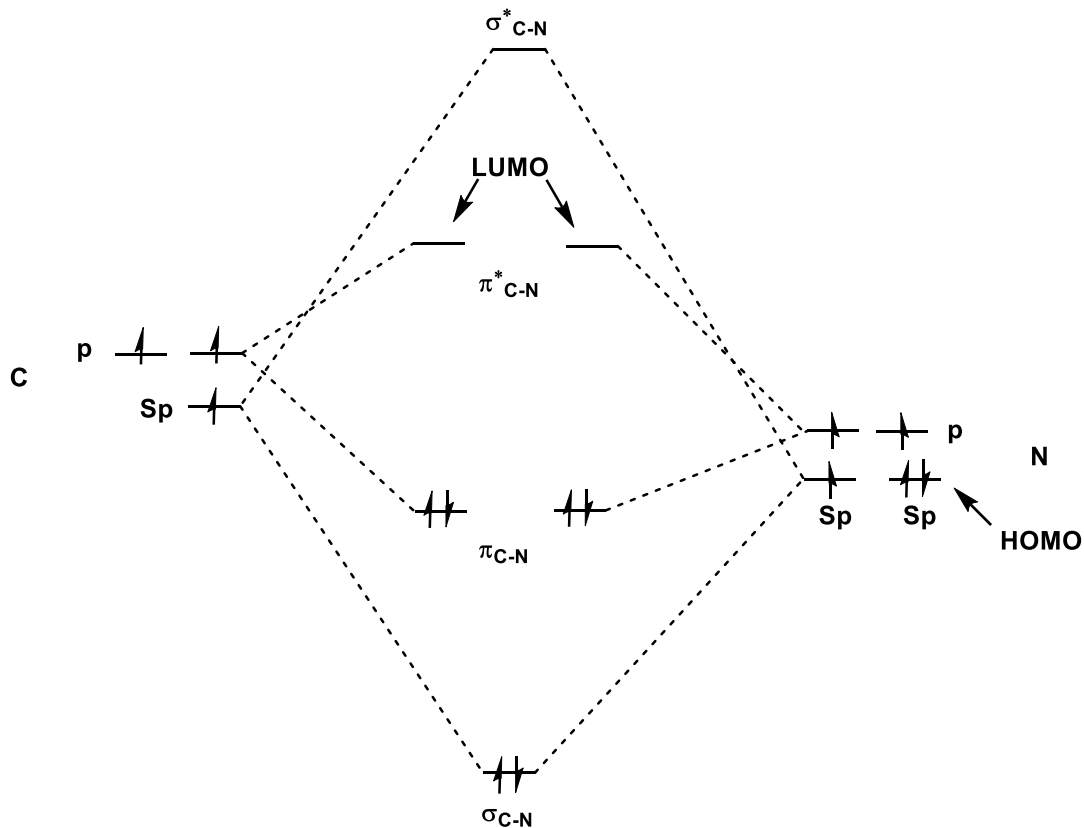
2)



[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).]

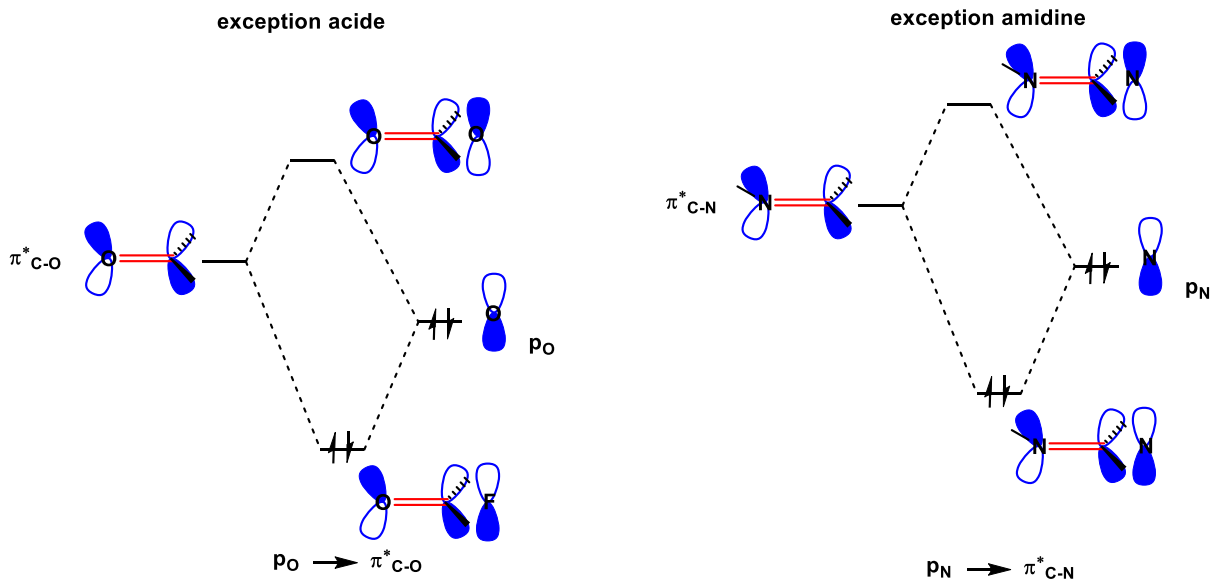
3)



[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)

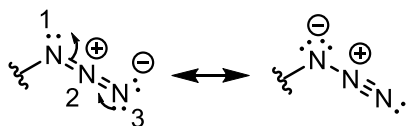


La stabilisation par interactions secondaires n'est possible que si l'hybridation est sp², pas sp³

[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.]