

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

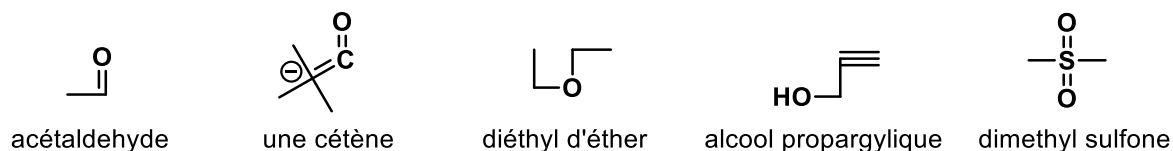
Téléphone : +4121 693 93 88
Fax : +4121 693 97 00
E-mail : jerome.waser@epfl.ch
Site web : <http://lcsso.epfl.ch>

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

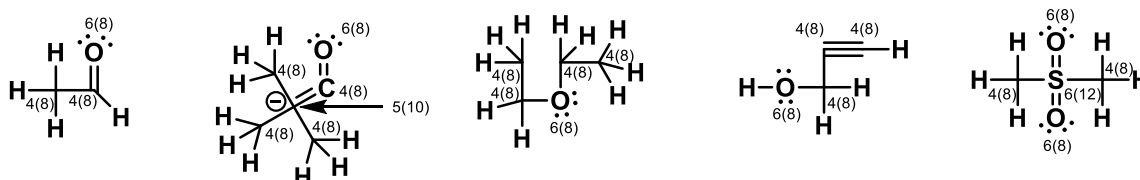
Solutions Exercices_Séance n°1_22 novembre 2024

Exercice 1 (15 points)

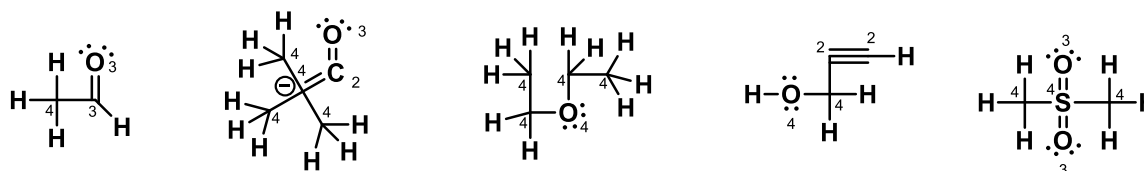
Pour les composés suivants, complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise en trois dimensions à l'aide du modèle VSEPR. (11 points)



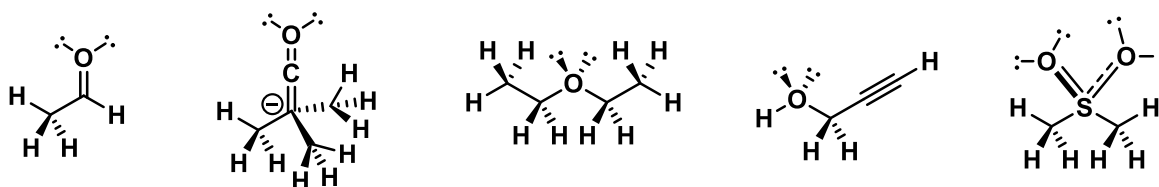
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogène et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seuls les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (les électrons contribuant à l'octet sont indiqués entre parenthèse ci-dessous). L'exception est l'hydrogène, qui a un électron de valence et 2 électrons pour atteindre la structure de l'hélium (1(2), non dessiné pour ne pas surcharger le dessin)). Les électrons de valence sont ceux directement liés à l'atome (les paires d'électrons et un électron de chaque liaison). Pour contrôler l'octet, les 2 électrons des liaisons sont comptés.



Etape 2: Compter le nombre de substituants liés à chaque atome. Attention, les paires d'électrons comptent également comme substituants! (l'hydrogène a seulement un substituant, pas dessiné pour ne pas surcharger le dessin)

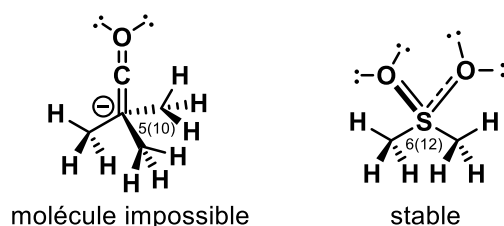


Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 substituants = linéaire). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaînes est la structure en zig-zag ci-dessous.



[Barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 2 points pour chaque structure (- 1 point par centre incorrect). 11 points au total]

Deux molécules ne suivent pas la règle de l'octet: lesquelles? L'une des deux molécules est pourtant très stable, et l'autre par contre ne peut pas exister. Identifier les deux cas et justifier votre réponse. (4 points)



En regardant l'étape 1, on voit que la règle de l'octet n'est pas respectée pour deux molécules: la cétène et le diméthyl sulfone, qui ont respectivement 10 électrons et 12 électrons sur le carbone et le soufre. Le carbone appartient à la deuxième rangée: étendre l'octet n'est pas possible pour ce petit atome: cette molécule ne peut donc pas exister. Par contre le soufre appartient à la 3^{ème} rangée, c'est un grand atome pour lequel la règle de l'octet n'est plus valable. Le diméthyl sulfone est en effet une molécule stable. C'est un solide cristallin que l'on peut trouver naturellement dans certaines plantes et qui est utilisé comme additif alimentaire.

[Barème : 2 points pour la réponse, 2 points pour la justification]

Remarque: Les 3 étapes décrites dans cet exercice sont très importantes en chimie organique et seront réutilisées pratiquement pour tous les exercices, même si elles ne seront plus décrites autant en détails. Avec l'expérience, vous serez capable de passer directement à la structure finale.

Exercice 2 (19 points)

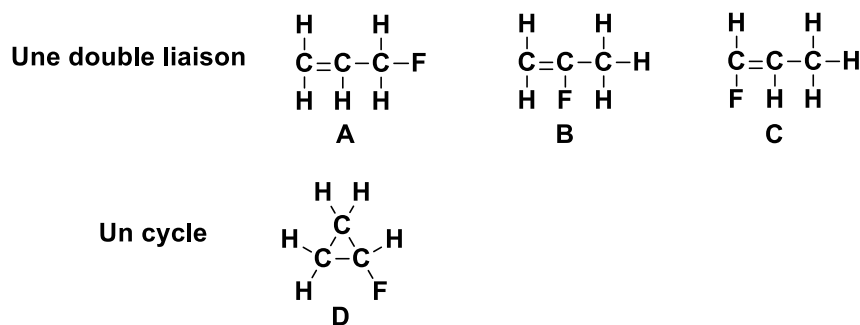
a) Déterminer le degré d'insaturation et dessiner les isomères de constitution pour la formule brute C_3H_5F . (11 points).

Etape 1 : Valences : C = 4, H = 1, F = 1, Donc 3 atomes avec 4 électrons de valence libre et 6 atomes avec 1 électron de valence libre.

Etape 2 : Degré d'insaturation : $I = (2 + 2 * 3 - 1 * 6) / 2 = 1$: donc un degré d'insaturation (une double liaison ou un cycle).

[barème : 1 point pour la formule et les valences et 1 point pour la réponse]

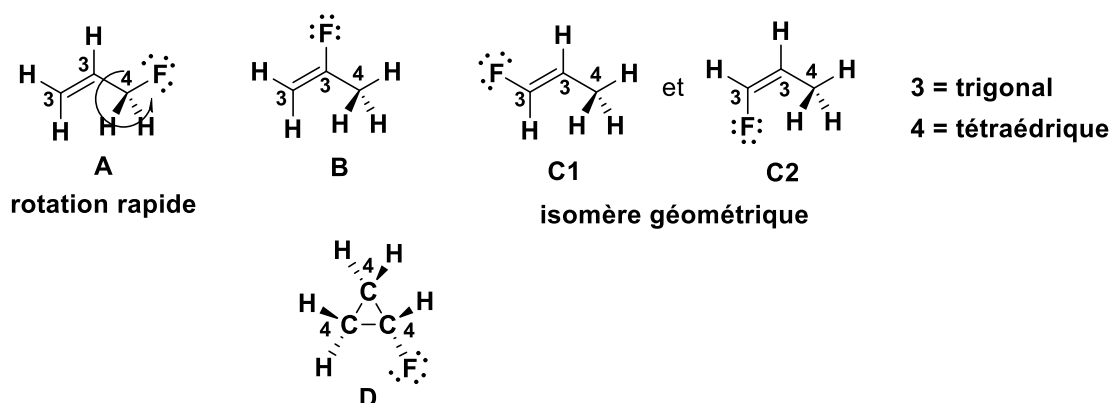
Etape 3 : Dessiner les connectivités possibles :



Avec l'aide du degré d'insaturation et des valences, il est possible de dessiner les isomères de constitution, ils doivent contenir soit une double liaison, soit un cycle. La double liaison doit être entre les atomes de carbone, il suffit ensuite de déplacer l'atome de fluor pour obtenir les différentes possibilités (3 possibilités, déplacer la double liaison conduit au même résultat). Une seule molécule cyclique est possible.

[barème : 1 point par isomère (4 points)]

Etape 4 : Passer en trois dimensions avec VSEPR :



Les carbones avec 3 substituants sont trigonaux, les carbones avec 4 substituants sont tétraédriques. Les structures en 3 dimensions font apparaître également d'autres possibilités d'isomérisation qui seront discutées en détail dans la deuxième partie du cours : les conformations obtenues en tournant autour des liaisons simples (un procédé très rapide à température ambiante qui ne résulte pas en des molécules qui peuvent être isolées) et les isomères de géométrie pour les doubles liaisons, qui sont stables à température ambiante.

[barème : 1 point pour la justification : 4 substituants = tétraédrique, 3 substituants = trigonal, 1 point par structure (4 points). La description des isomères de géométrie n'est pas encore requise à ce point du cours]

b) Dessiner au moins 3 isomères de constitution pour H_3PO_4 . Analysez vos propositions du point de vue de la stabilité : est-ce que l'une de vos structures est particulièrement probable/stable ? Si non, essayez de proposer une structure plus stable (il n'existe en réalité qu'un seul isomère de constitution stable). La structure en trois dimensions n'est pas demandée pour cet exercice. (8 points)

Attention : la formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments de la première et deuxième rangée, car elle résulte de l'octet.

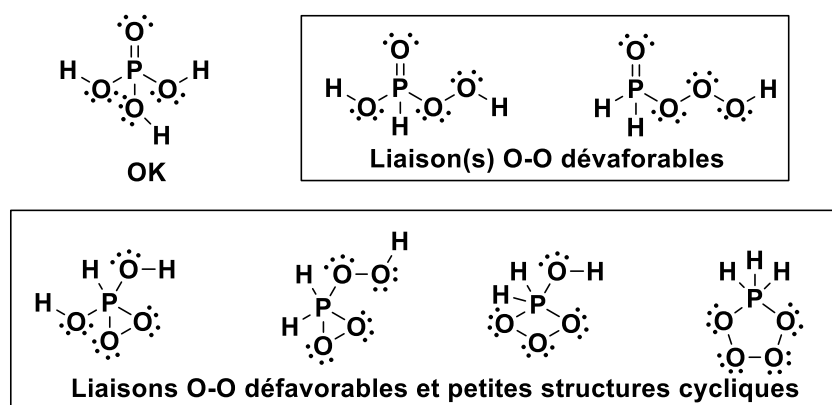
De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3^{ème} rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième rangée, il n'est plus nécessaire de suivre l'octet : la structure de résonance avec des charges n'est pas incorrecte, mais moins importante que celle avec la double liaison P=O.

En tenant compte du fait que le phosphore peut accepter plus d'électrons que l'octet, on peut également appliquer la formule pour le degré d'insaturation, mais avec deux valeurs différentes pour le nombre de liaisons pour P : 3 et 5. Dans le cas d'une valence à 5, le nombre à rajouter est 3 par atome (en général, ce nombre est valence-2). On obtient alors les résultats suivants pour H_3PO_4 : pour P avec 3 liaisons : $(2 + 1 \cdot 1 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 0$ et pour P avec 5 liaisons : $(2 + 1 \cdot 3 + 4 \cdot 0 - 3 \cdot 1) / 2 = 1$. En regardant les solutions, on voit que cela est effectivement correct (Attention : pour la structure de résonance contenant les charges +/-, il faut également compter une liaison ionique entre le plus et le moins !)

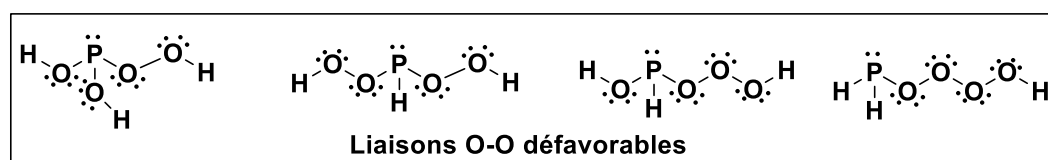
Finalement, un autre fait important non discuté en cours est que les liaisons entre atomes de taille très différentes sont faibles et défavorables (liaison P-H), ce qui renforce encore l'instabilité de certains isomères.

[barème : 1 point par structure correct + 1 point pour l'analyse (6 points), 2 points pour la structure la plus stable avec justification. -0.5 point global si les structures avec séparation de charge sont utilisées.]

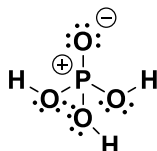
1) Avec 5 liaisons et sans paire d'électrons sur P (possible pour la 3ème rangée!).



2) Avec 3 liaisons et une paire d'électrons sur P.



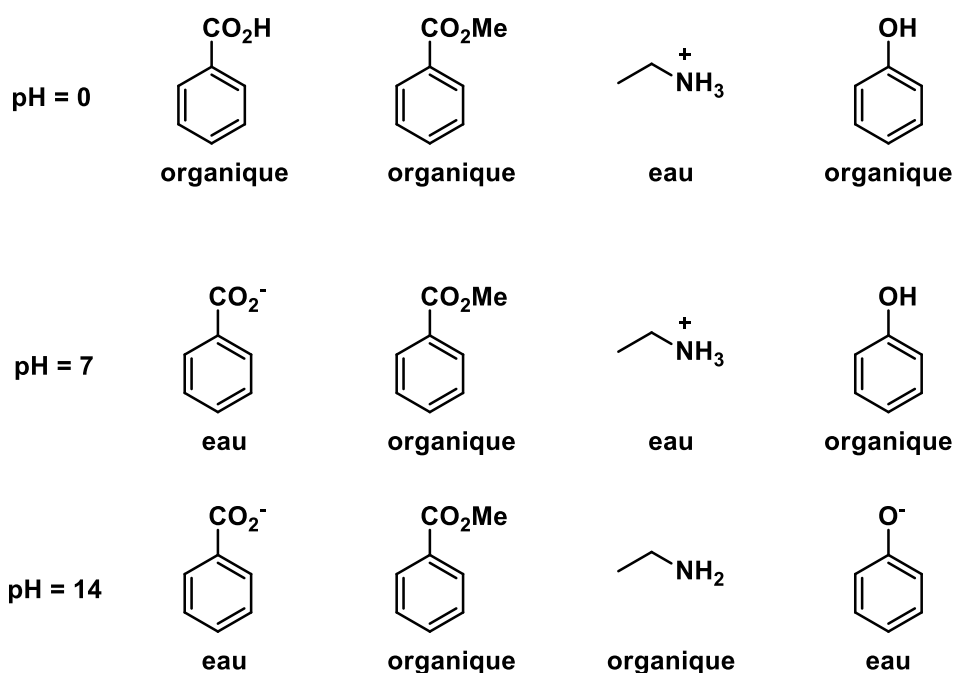
Structure de résonance également correcte mais moins importante:



Exercice 3 (15 points)

Les molécules suivantes sont utilisées dans le TP séparation par extraction

Dessiner la structure majoritaire à pH 0, 7 et 14 en vous basant sur les valeurs pK_a et pK_{aH} données pour les groupes fonctionnels. Indiquez quelles molécules seront dans la phase organique et lesquelles dans la phase aqueuse à chaque pH. Indication: l'eau dissout mieux les molécules chargées que les molécules neutres.



Les structures résultent directement de la définition de pK_a et pK_{aH} :

Le groupe fonctionnel est protoné si le pH est plus bas que le pK_a ou le pK_{aH} . Si le pK_a est donné, cela signifie que la structure dessinée est protonée. Si le pK_{aH} est donné, cela signifie que la structure déprotonée est dessinée !

[barème : 0.5 point pour chaque structure correcte et 0.5 point pour la phase]

Pour séparer les molécules, on peut procéder de la sorte:

1) Dissoudre le mélange dans une phase organique et extraire avec une phase aqueuse à pH 0. Séparer les phases. L'éthyl amine pure se trouve dans la phase aqueuse. Elle peut être récupérée pure en basifiant la phase aqueuse à 14, suivi par extraction avec un solvant organique et distillation fractionnée.

2) Extraire la phase organique contenant encore 3 molécules avec de l'eau à pH 7. Séparer les phases. L'acide benzoïque pure se trouve dans la phase aqueuse. Il peut être récupéré pur en acidifiant la phase aqueuse à 0, suivi par extraction avec un solvant organique et évaporation.

3) Extraire la phase organique contenant encore 2 molécules avec de l'eau à pH 14. Séparer les phases. Le phénol pur se trouve dans la phase aqueuse. Il peut être récupéré pur en acidifiant la phase aqueuse à 7, suivi par extraction avec un solvant organique et évaporation. La phase organique restante contient maintenant le méthyl benzoate, qui peut être récupéré pur après évaporation.

[barème : 3 points]