

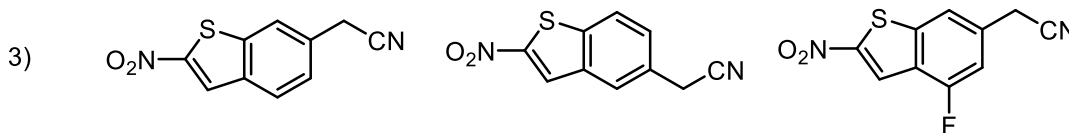
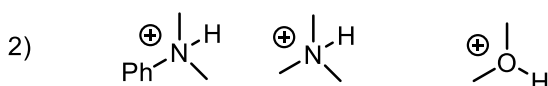
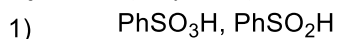
EPFL ISIC Téléphone: +4121 693 93 88
 Prof. Jérôme Waser Fax : +4121 693 97 00
 Bât BCH 1402 E-mail : jerome.waser@epfl.ch
 CH 1015 Lausanne Site web : <http://lcso.epfl.ch>

Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°3, 5 décembre 2025 Solutions

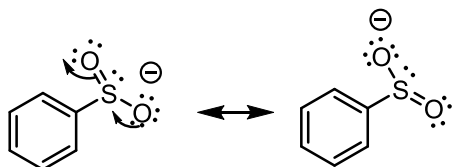
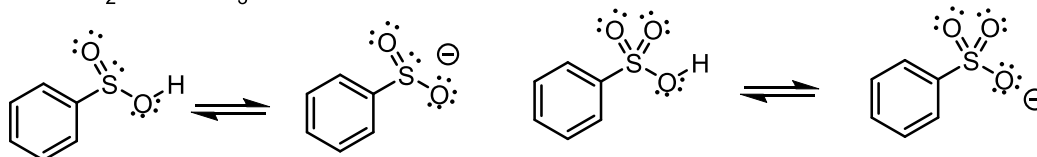
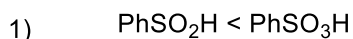
Exercice 1 (12 points)

Remarques : Les solutions indiquées ci-dessous correspondent au minimum nécessaire pour obtenir le maximum de points à l'examen. Il n'est en effet pas du tout nécessaire de justifier avec de longues phrases quand quelques mots clés peuvent suffire ! La description plus détaillée en commentaire est ajoutée uniquement pour aider la compréhension.

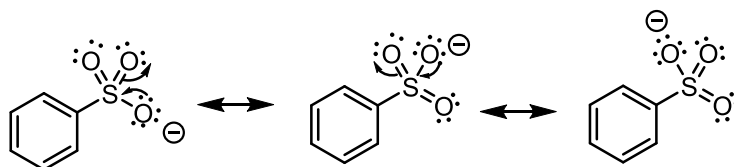
Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)



Réponses



2 structures de résonances sur la base

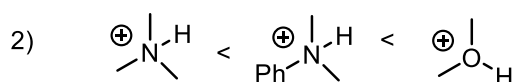


3 structures de résonance sur la base: base plus stable, acide plus fort

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

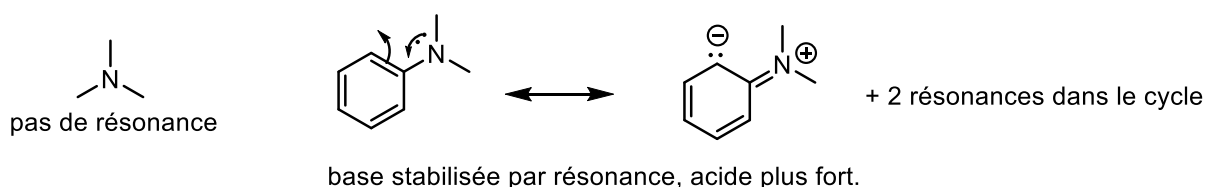
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. La première difficulté consiste à dessiner la structure de Lewis correct : Ph est l'abréviation pour un groupe benzène. Le soufre étant dans la 3^{ème} période, on doit privilégier les formes neutres, même si celle-ci dépassent l'octet. En règle général, il faut ensuite éviter la formation de liaisons O-O et gros atome-H (ici S-H) pour trouver l'isomère de constitution le plus stable. Il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, car on a uniquement des liaisons C-H et O-H. Comme O est plus électronégatif, il suffit de considérer les liaisons OH dans chaque molécule. Ce raisonnement nous permet d'identifier la position acide, mais ne permet pas de répondre à la question qui est de classer les molécules, car les 2 molécules contiennent une position OH.

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui est le nombre d'oxygène sur le soufre. Pour analyser les différences, il est souvent plus adéquat d'examiner le partenaire chargé, dans ce cas la base, car les effets sont mieux visibles, et si présentes de meilleures résonances sont souvent possibles. Ici, on doit reconnaître une situation typique pour les résonances avec une paire d'électrons adjacente à un système de liaisons multiples. A remarquer ici que la charge négative ne peut pas être délocalisée dans le cycle benzène et il n'est donc pas important pour la stabilisation. Avec 2 atomes d'oxygène, on a seulement 2 structures de résonance. Avec 3 atomes d'oxygène, on a 3 structures de résonance. Cette dernière structure est donc plus stable, la base est plus stable et l'acide est plus fort, conduisant à la réponse.]



1) O plus électronégatifs que N, charge positive sur O moins stabilisée, acide plus fort

2) pas de résonance sur les formes chargées, il faut donc considérer les bases neutres

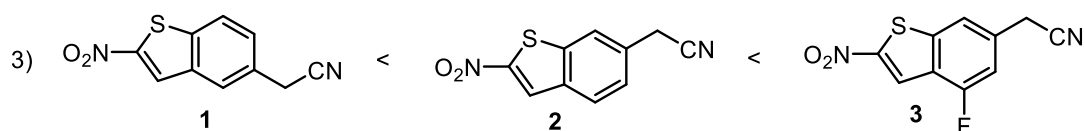


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'électronégativité, 2 points pour les résonances avec justification]

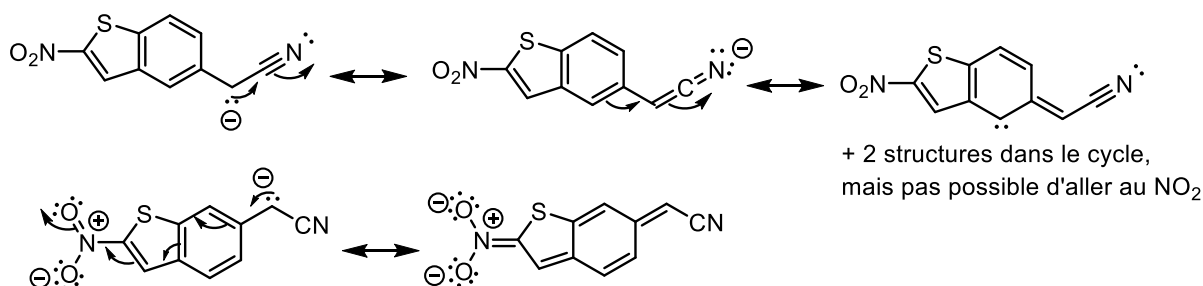
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. Il est relativement facile d'identifier les positions acides des molécules, en se basant sur l'électronégativité : O>N>C, les liaisons O-H sont donc plus acides que N-H, qui est plus acide que C-H. Cet effet est encore renforcé par la charge positive. Cela nous permet déjà de déterminer que la molécule qui contient l'oxygène sera la plus acide.

Pour classer les deux dernières molécules, il faut maintenant considérer les potentielles structures de résonances qui stabilisent l'acide ou la base. On a ici un rare cas où la forme chargée positivement

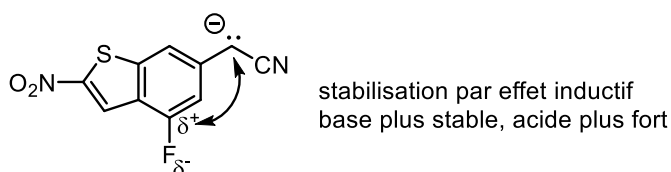
n'a pas de structure de résonance accessible, car l'octet ne serait pas respecté. On doit donc exceptionnellement considérer les formes neutres. La triméthylamine n'a pas la possibilité de faire de résonance. La molécule avec un groupe benzène peut délocaliser la paire d'électrons dans le cycle benzène avec 3 structures de résonances possibles (seulement une est dessinée). Ces structures de résonances stabilisent la base, rendant l'acide plus fort. La molécule avec le cycle benzène est donc plus acide que la triméthylamine.]



La base conjuguée stabilisée par résonance permet d'identifier le H acide



bonne structure de résonance supplémentaire, base plus stable, acide plus fort

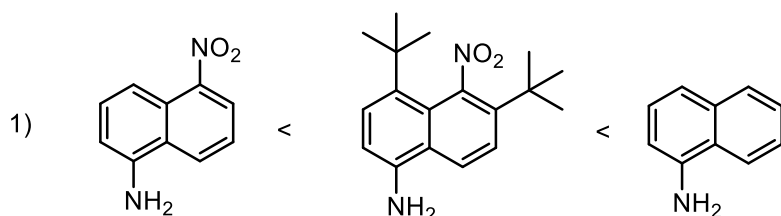
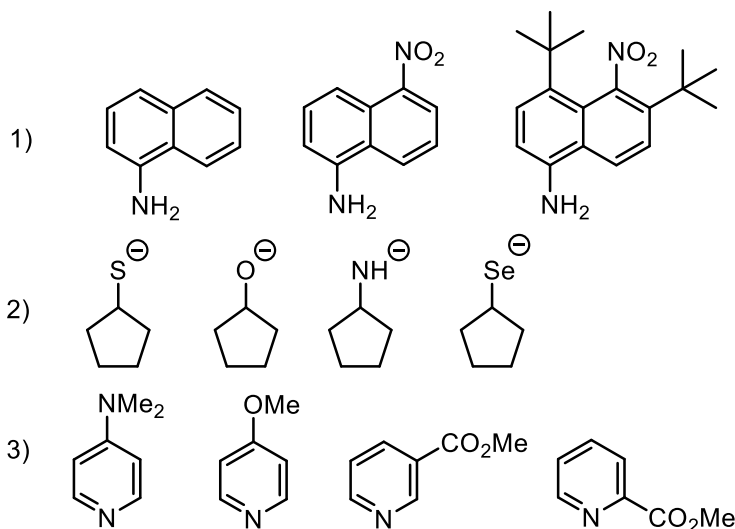


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour les résonances de base, 1 point pour la résonance avec le nitro, 1 point pour l'effet inductif]

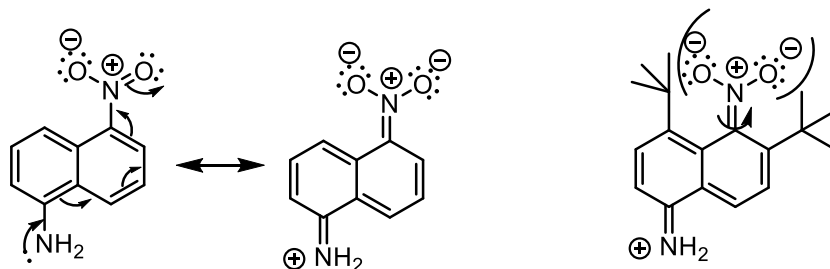
[Commentaire : Dans cet exercice, on doit classer les molécules par acidité croissante. Il faut donc **identifier les hydrogènes les plus acides**. C'est ici une question plus difficile que dans les exercices précédents, car nous avons uniquement des liaisons C-H : une décision basée sur l'électronégativité n'est donc pas possible. Nous avons ici deux types de liaisons C-H : sur le cycle benzène et entre le cycle benzène et le groupe nitrile (CN). 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 le nitrile est stabilisée par de nombreuses résonances, et est donc plus acide. Comme toutes les molécules contiennent le groupe nitrile, 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 les cycles aromatiques. Par contre, les molécules 2 et 3 ont la possibilité de faire une résonance supplémentaire avec le groupe nitro, les bases sont donc plus stables et ces molécules plus acides que 1. Pour différencier entre 2 et 3, on doit utiliser le groupe fluor. 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.]

Exercice 2 (12 points)

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



Pas de possibilité de structure de résonance sur la forme protonée, il faut donc considérer la forme neutre



Structure de résonance supplémentaire
Base plus stable, base moins forte

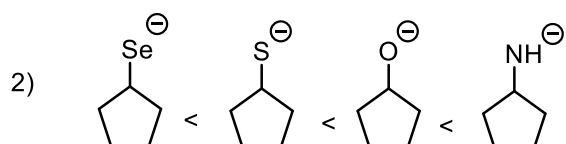
Structure de résonance moins stable, car la structure planaire est défavorisée.
Base moins stable, base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour la résonance dessin + justification, 1 point pour l'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 O. 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. A remarquer qu'il est essentiel de dessiner la structure de Lewis correcte du groupe nitro pour pouvoir répondre

Pour répondre, il faut maintenant se concentrer sur la différence entre les molécules, qui sont les substituants sur les cycles aromatiques. On remarque qu'il y a de nombreuses structures de

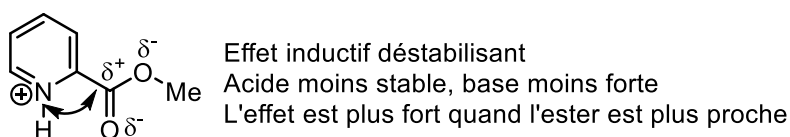
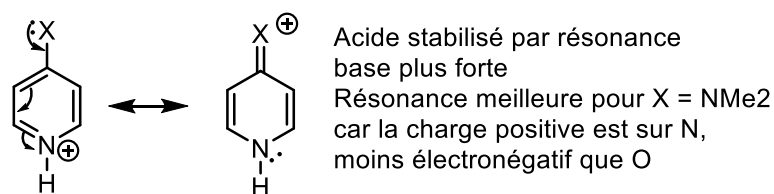
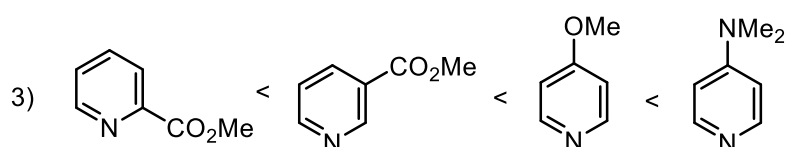
résonance à l'intérieur des cycles aromatiques, mais comme celle-ci sont identiques pour les trois molécules, elles ne permettent pas de répondre à la question et les dessiner serait une perte de temps. En principe, on considère d'abord le partenaire chargé (l'acide) pour les structures de résonances, mais dans ce cas on n'a pas de structures de résonance importante sur la forme acide. On analyse donc la forme neutre de la base. Les molécules avec le groupe nitro on une structure de résonance supplémentaire qui stabiliser la base : ces molécules sont donc moins basiques. En présence du groupe tert-butyl, le groupe nitro ne peut pas rester parfaitement dans le plan, à cause des interactions stériques. La qualité de la structure de résonance est donc diminuée et la molécule est plus basique.]



Taille des atomes: $\text{Se} > \text{S} > \text{O}, \text{N}$
 Charge mieux stabilisée sur plus grand atome
 Base plus stable, moins basique
 Electronegativité: $\text{EN}(\text{O}) > \text{EN}(\text{N})$
 Charge mieux stabilisée sur atome électro-négatif
 Base plus stable, moins basique

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour la taille des atomes avec justification, 1.5 point pour l'électronegativité avec justification]

[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 peut ici directement considérer la forme basique qui est chargée. On a des paires d'électrons sur N, O, S et Se. Ces atomes se différencient d'abord par leur taille avec $\text{Se} > \text{S} > \text{O}, \text{N}$. Les électrons sur les plus gros atomes sont mieux stabilisés et la base est donc moins forte. Pour l'électronegativité, on a $\text{O} > \text{N} > \text{S} > \text{Se}$. Les électrons sur l'atome le plus électro-négatif sont plus stables et la base est moins forte. Dans la même colonne, l'effet de la taille domine sur l'électronegativité. Cela nous donne l'ordre de basicité indiqué.]



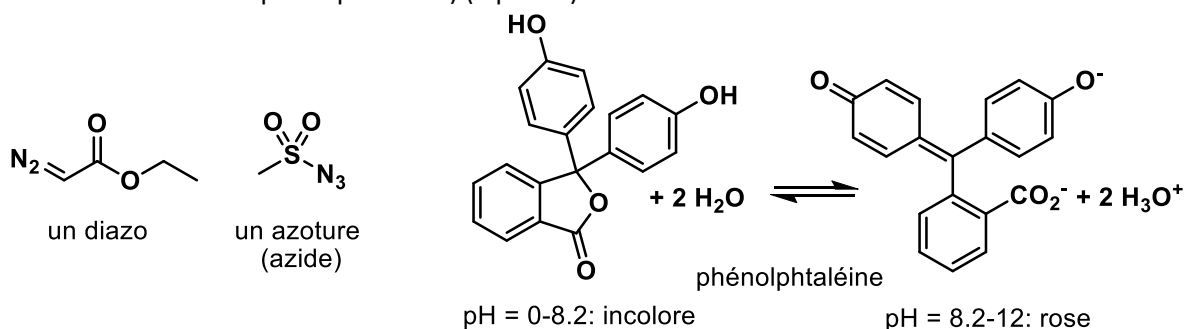
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 point pour la résonance avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification]

[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 O. 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 4 molécules contiennent une paire d'électrons sur N.

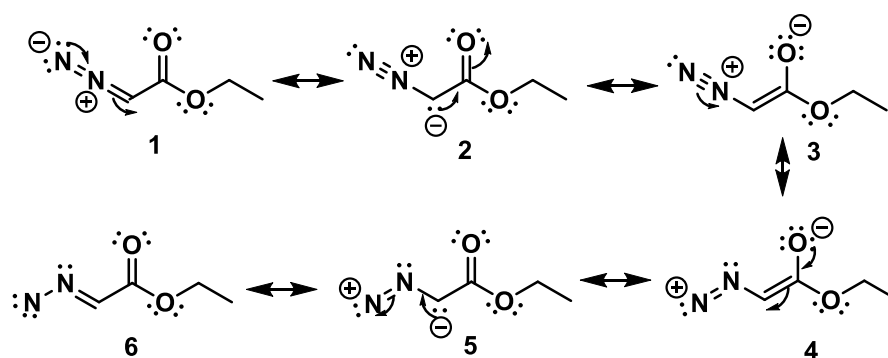
Pour répondre, on peut commencer par considérer le partenaire chargé, dans ce cas la forme acide. Il faut se concentrer sur les différences entre les molécules, qui sont les substituants sur le cycle aromatique. Le cycle aromatique étant identique pour les 4 molécules (une pyridine), les structures de résonance dans le cycle ne permettront pas de répondre et les dessiner serait une perte de temps. Pour les groupes OMe et NMe₂, on a une structure de résonance qui stabilise l'acide. La base devient donc plus forte. Cette structure de résonance est plus stable pour le groupe NMe₂, car la charge positive est sur l'atome d'azote moins électronégatif que l'oxygène. La forme acide avec le groupe NMe₂ est donc la plus stable, et la molécule la plus basique. Avec le groupe CO₂Me, on ne peut pas dessiner de structures de résonance impliquant la charge positive sur l'azote. Il suffit donc de considérer les effets inductifs induits par les charges partielles. La charge partielle positive est la plus proche et domine les interactions. Il s'agit ici d'une interaction plus-plus qui déstabilise la forme acide. L'acide est moins stable est la base est donc moins forte. Cet effet est plus fort quand le groupe CO₂Me est plus proche. La molécule avec le groupe CO₂Me le plus proche de l'azote est donc la moins basique.]

Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azote. (9 points)
- 2) La phénophtaléine est un indicateur utilisé dans les TP pour les titrations: essayez de rationaliser pourquoi cette molécule est incolore en milieu acide et colorée en milieu basique en vous basant sur votre analyse des structures de résonance. (Indication : quand les électrons sont délocalisés dans un espace plus grand, les états d'énergies se rapproche et la molécule peut absorber de la lumière visible, vous devez donc argumenter par rapport aux structures de résonance présentes dans les deux structures de la phénophtaléine) (4 points)



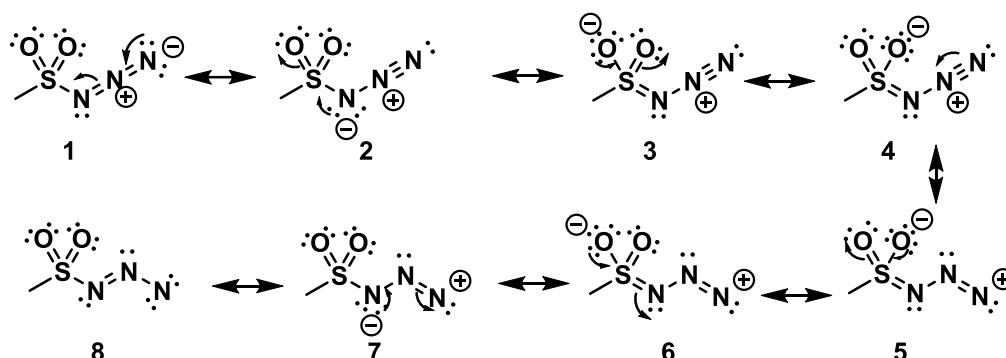
1)



Importance : $3 > 1 > 2 > 6 > 4 > 5$ Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-3** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **4-6**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative ($O > N > C$). **6** est favorisé par rapport à **4-5**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles : leur importance aurait donc été faible.

(4 points)

[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]

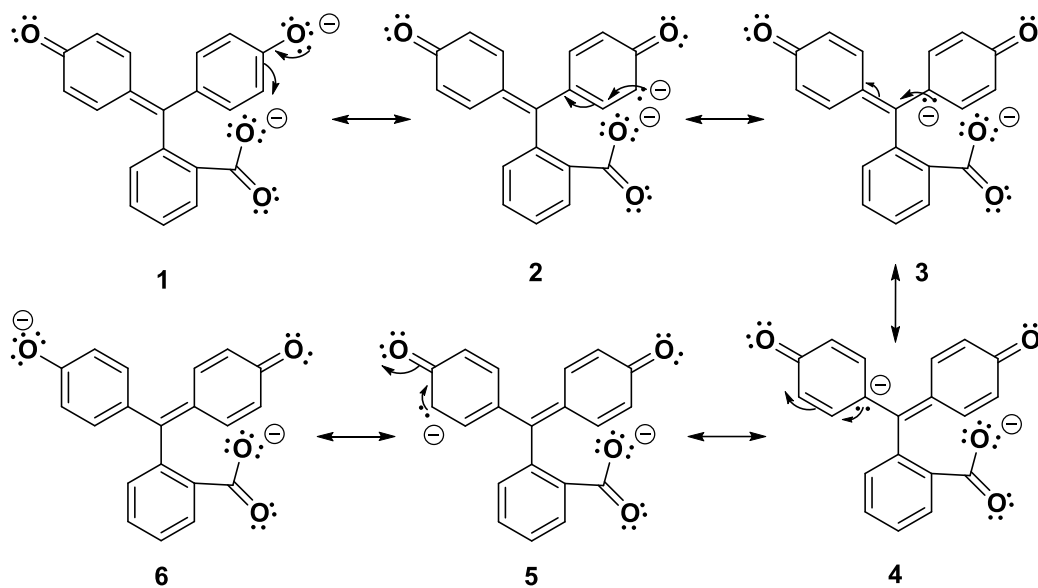


Importance : $3 = 4 > 1 \approx 2 > 8 > 5 = 6 > 7$ Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome sur lequel se trouve la charge négative ($O > N$). **8** est favorisé par rapport à **5-7**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles : leur importance aurait donc été faible.

(5 points)

[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]

2)



résonances dans les cycles benzènes: identiques à l'autre forme!

La question sur la couleur nécessite de faire le lien avec la première partie du cours AIMF et les solutions de l'équation de Schrödinger pour la molécule dans la boîte. Lors du cours, il a été vu que les énergies possibles étaient inversement proportionnelles au carré de la longueur de la boîte. Plus la boîte est grande et plus les états d'énergies seront donc bas et rapprochés l'un de l'autre. A partir d'une certaine longueur, l'énergie nécessaire pour changer de niveau d'énergie va passer de la zone UV à visible. Il s'agit donc ici de voir quelle molécule a un système de structures de résonance très étendu. A $\text{pH} < 8.2$, les cycles benzènes ne "communiquent pas" : seul des structures de résonance dans le cycle ou avec les groupes hydroxy (OH) et ester (CO_2) sont possibles. Par contre, à $\text{pH} > 8.2$, un système de structures de résonance étendu relie les deux cycles benzènes du haut. Cette délocalisation étendue rapproche les états d'énergie et la molécule devient colorée. Elle peut donc être utilisée comme indicateur de pH.

(4 points)

[Barème : 0.5 point par structure et 1 point pour la justification. Remarque : indiquer le flux des électrons avec des flèches fait partie de la réponse]