

EPFL ISIC
Prof. Jérôme Waser
Bât BCH 1402
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>

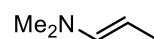
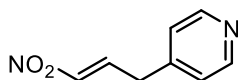
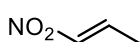
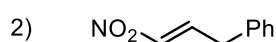
Cours Chimie Générale Avancée I
Exercices_Séance n°3, 6 décembre 2024 Solutions

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 !

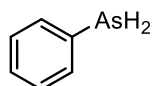
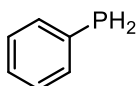
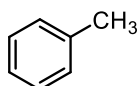
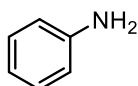
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant). **Justifiez vos réponses.** (12 points)

1) HIO_2 , HIO_4 (examen 2021- 2022)



(examen 2022-2023)

3)

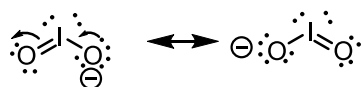


(examen 2022- 2023)

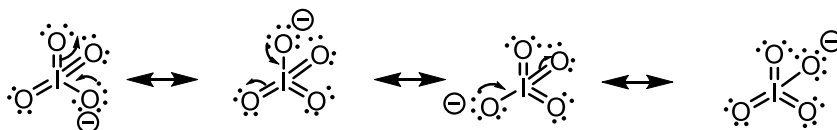
Réponses

1) $HIO_2 < HIO_4$

On considère les bases conjuguées



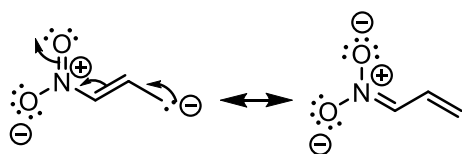
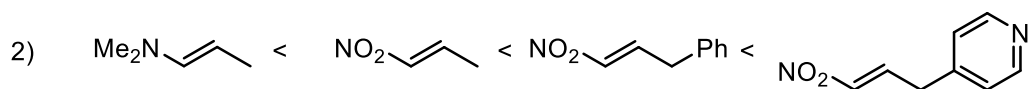
2 structures de résonance



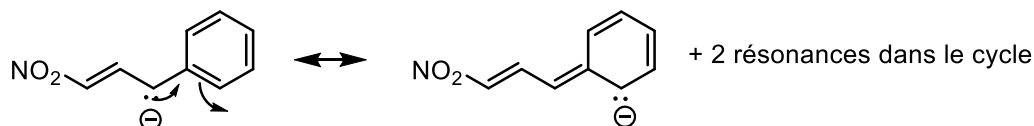
4 structures de résonance

\Rightarrow base plus stable, acide plus fort

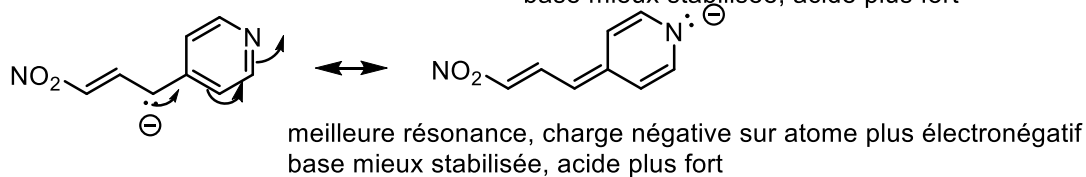
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]



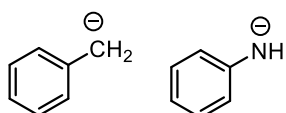
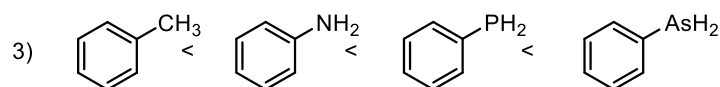
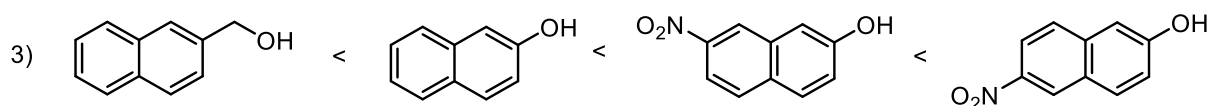
base stabilisée par résonance: acide plus fort



+ 2 résonances dans le cycle
base mieux stabilisée, acide plus fort



[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour chaque résonance avec justification]



électronégativité: N plus électronégatif, électrons mieux stabilisés, base plus stable, acide plus fort

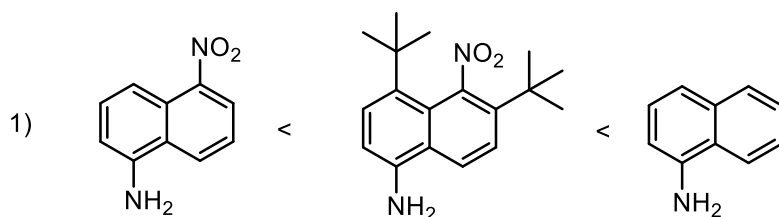
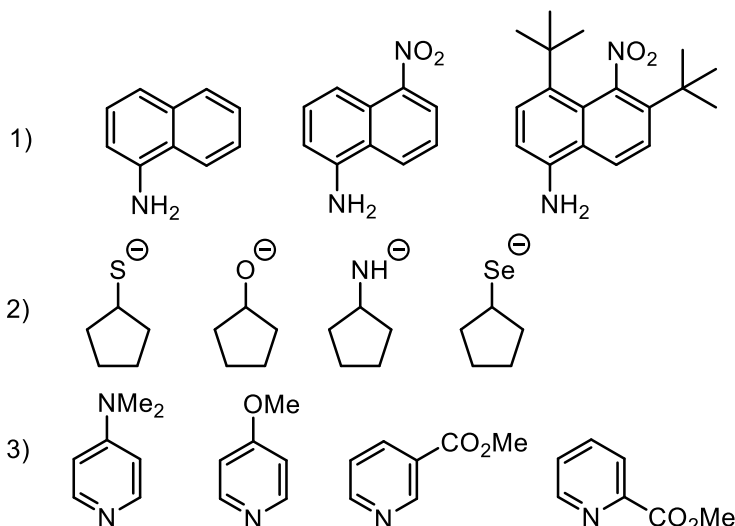
Taille des atomes: $\text{N} < \text{P} < \text{As}$

Les gros atomes stabilisent mieux les charges négatives, base plus stable, acide plus fort

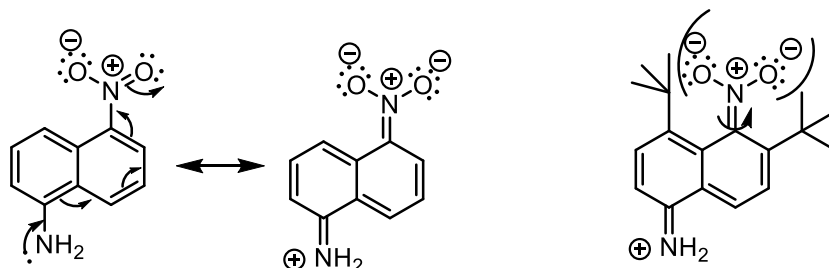
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification, 1.5 point pour la taille des atomes avec justifications]

Exercice 2 (12 points)

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



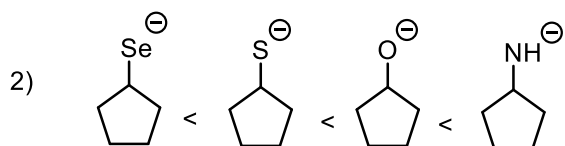
Pas de possibilité de structure de résonance sur la forme protonée, il faut donc considérer la forme neutre



Structure de résonance supplémentaire
Base plus stable, base moins forte

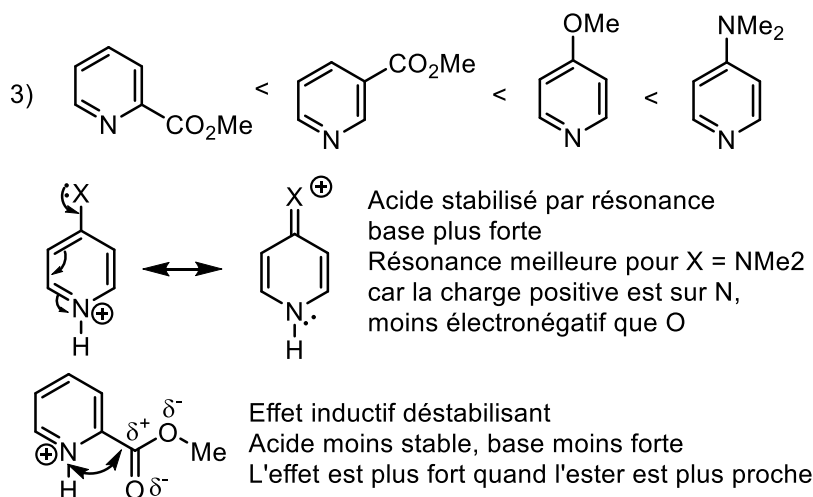
Structure de résonance moins stable, car la structure planaire est défavorisée.
Base moins stable, base plus forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour la résonance dessin + justification, 1 point pour l'effet stérique]



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

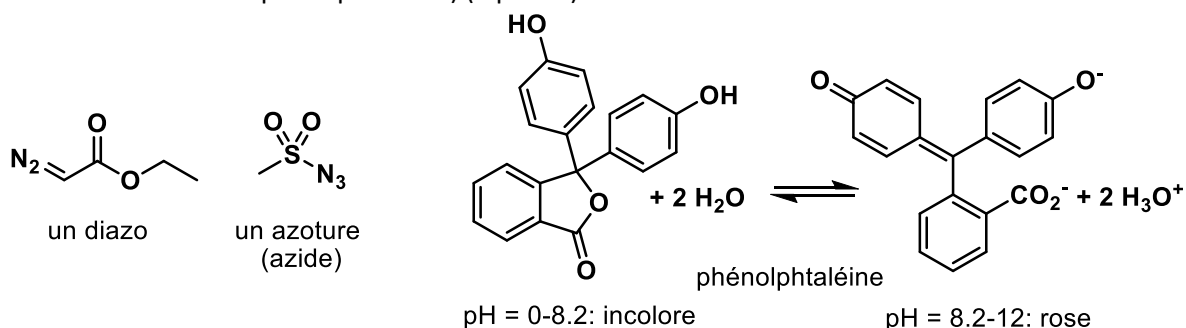
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour la taille des atomes avec justification, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification]



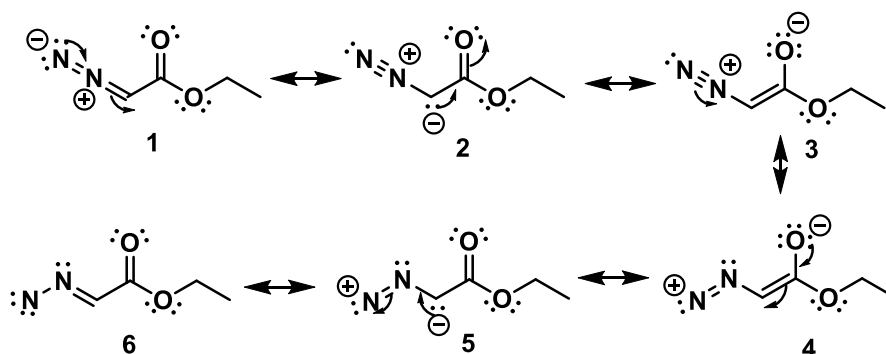
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 point pour la résonance avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification]

Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azoture. (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)

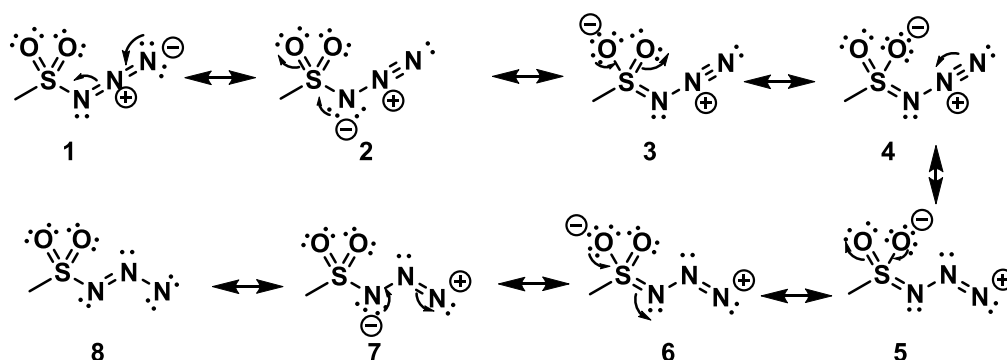


Importance : 3>1>>2>6>4>5 Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures 1-3 sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur

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]

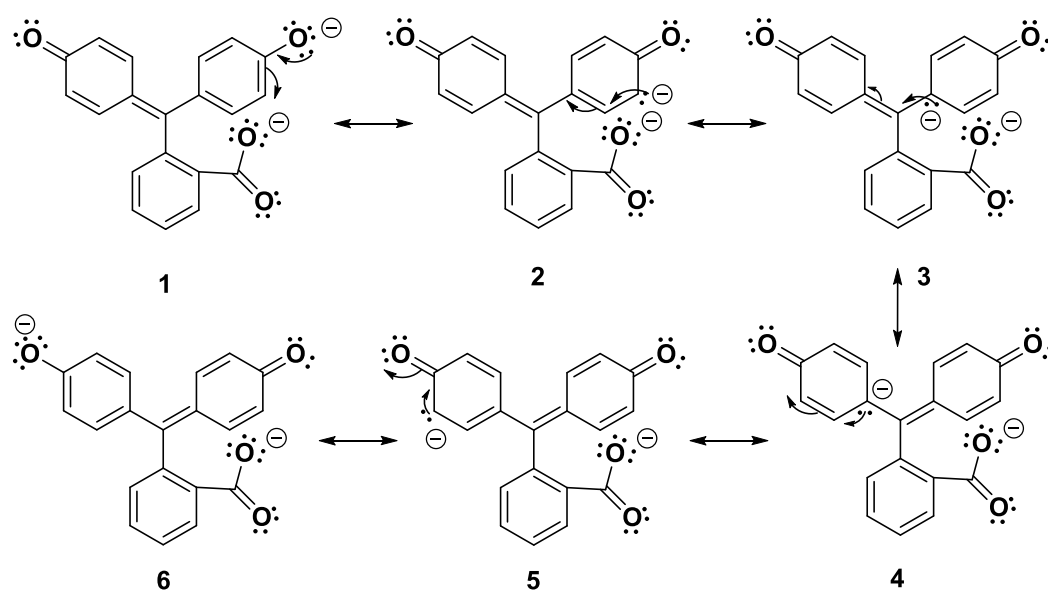


Importance : **3=4>1≈2>>8>5=6>7** Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur 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]