

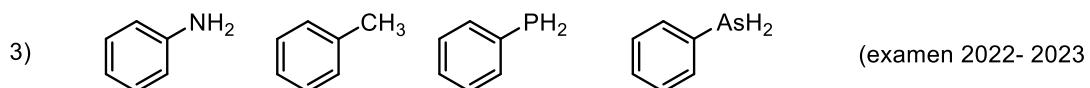
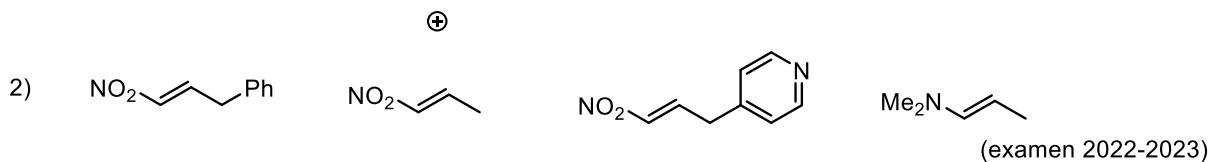
Cours Chimie Générale Avancée I  
Exercices Séance n°3, 6 décembre 2024 Solutions

### 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)

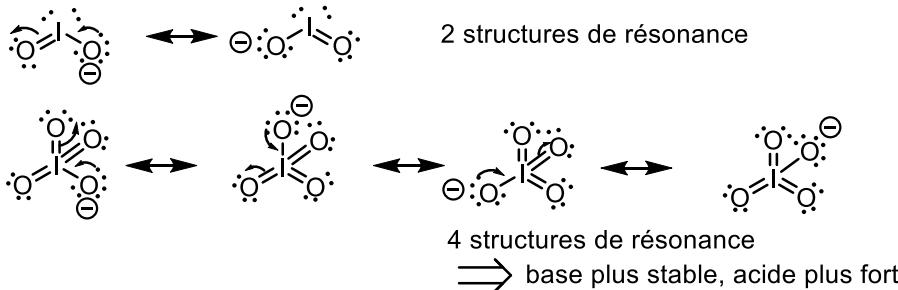
1)  $\text{HIO}_2$ ,  $\text{HIO}_4$  (examen 2021- 2022)



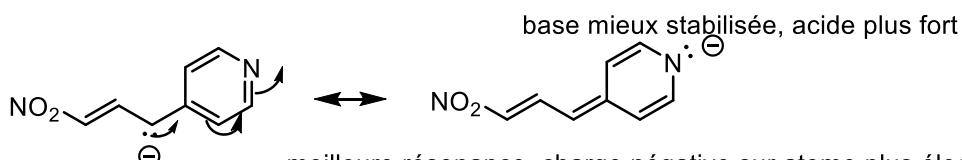
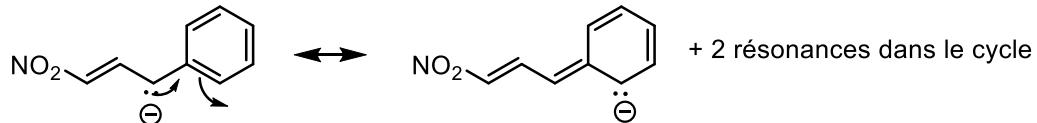
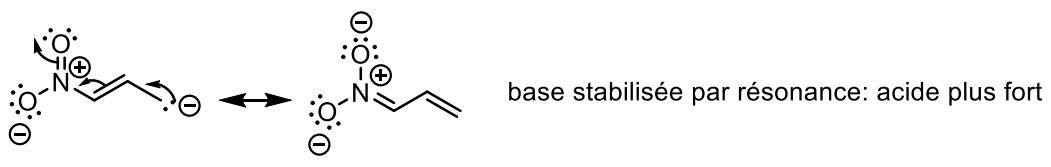
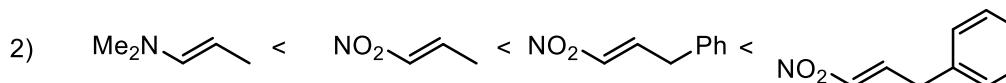
## Réponses

$$1) \text{HIO}_2 < \text{HIO}_4$$

On considère les bases conjuguées

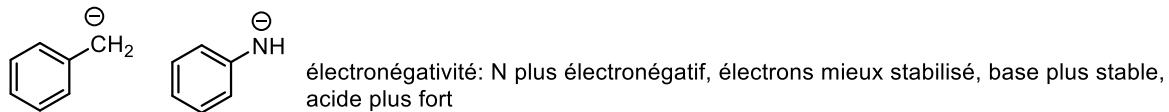
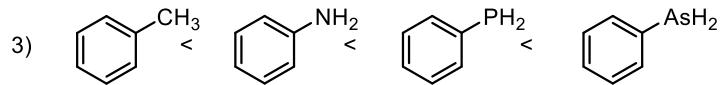
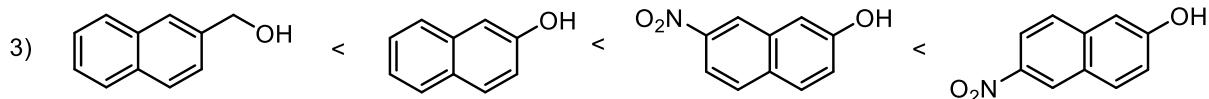


[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 points pour les résonances, 1 point pour la justification]



meilleure résonance, charge négative sur atome plus électronégatif  
base mieux stabilisée, acide plus fort

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

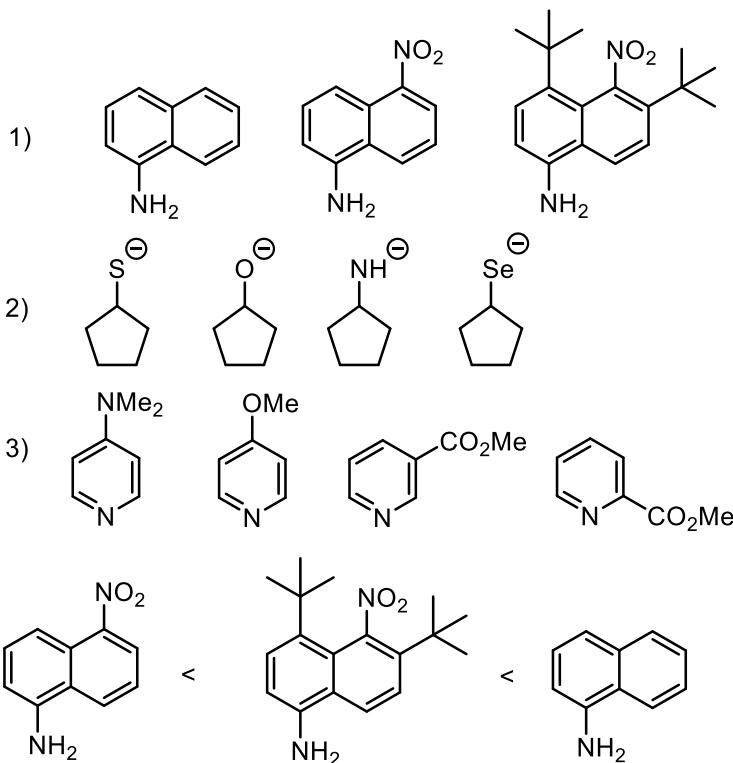


Taille des atomes: N < P < As      Les gros atomes stabilisent mieux les charges négatives, base plus stable, acide plus fort

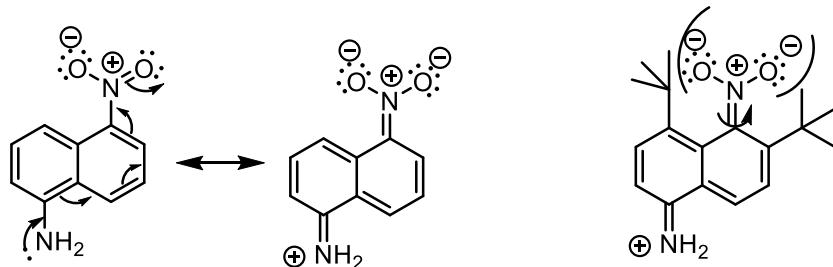
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification, 1.5 point pour la taille des atomes avec justifications]

### Exercice 2 (12 points)

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



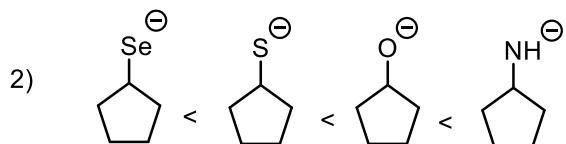
Pas de possibilité de structure de résonance sur la forme protonée, il faut donc considérer la forme neutre



Structure de résonance supplémentaire  
Base plus stable, base moins forte

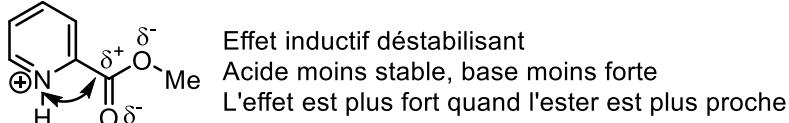
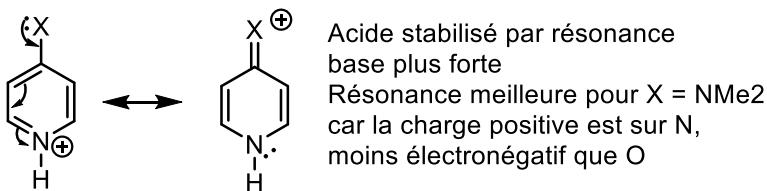
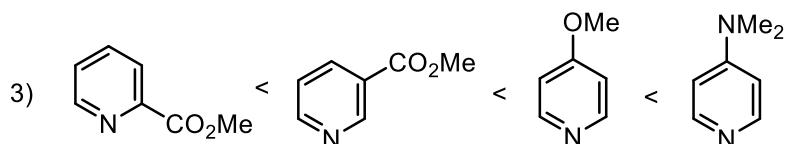
Structure de résonance moins stable, car la structure planaire est défavorisée.  
Base moins stable, base plus forte

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



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

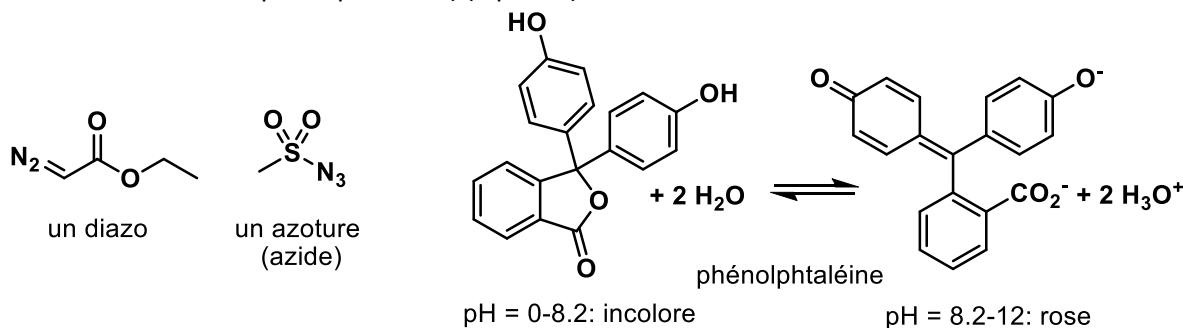
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1.5 point pour la taille des atomes avec justification, 1.5 point pour l'électronégativité avec justification]



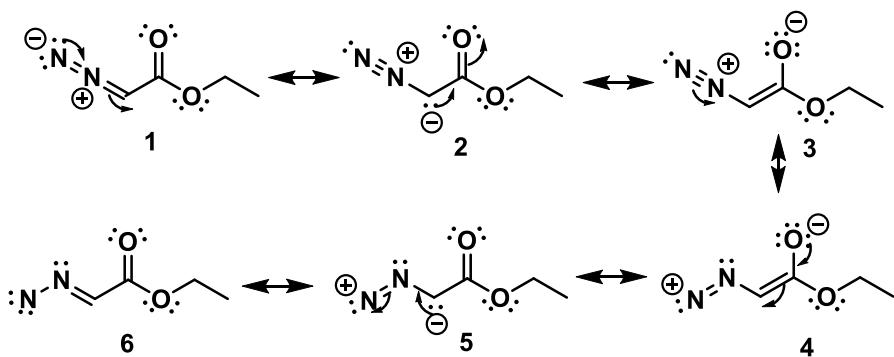
[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 2 point pour la résonance avec justification, 1 point pour l'effet inductif avec justification]

### Exercice 3 (13 points)

- 1) Dessiner les structures de résonance les plus importantes pour le diazo et l'azoture. (9 points)
- 2) La phénophthaléine 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 phénophthaléine) (4 points)



1)

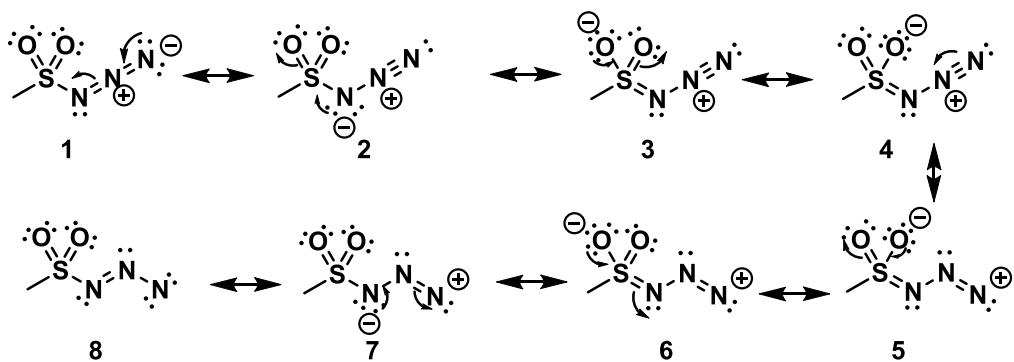


Importance : 3>1>>2>6>4>5 Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures 1-3 sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur

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 su 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]

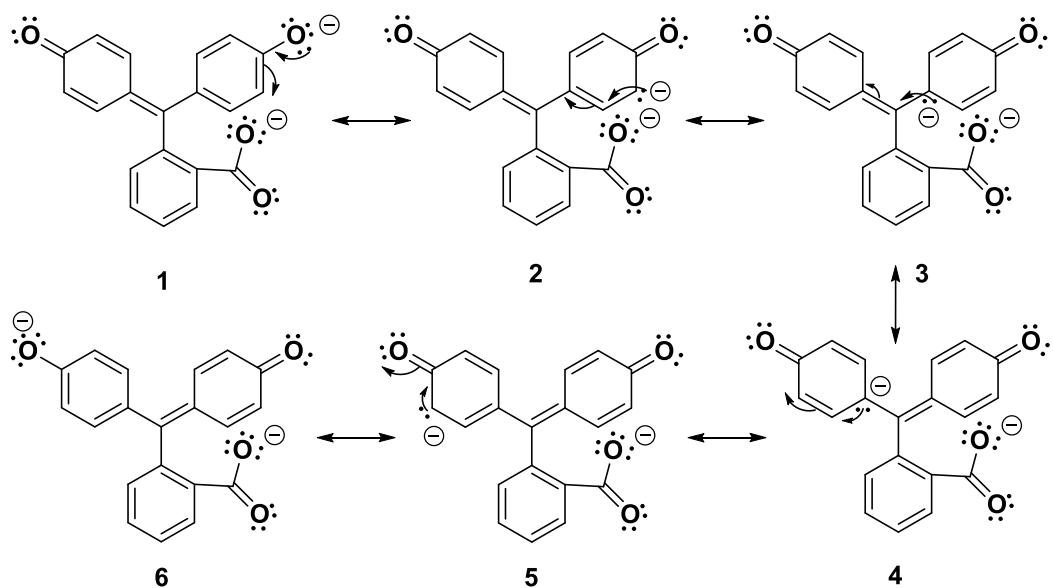


Importance : **3=4>1~2>>8>5=6>7** Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome su 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'énergie 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 benzéniques ne "communiquent pas" : seul des structures de résonance dans le cycle ou avec les groupes hydroxy (OH) et ester (CO<sub>2</sub>) sont possibles. Par contre, à  $\text{pH} > 8.2$ , un système de structures de résonance étendu relie les deux cycles benzéniques 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]