

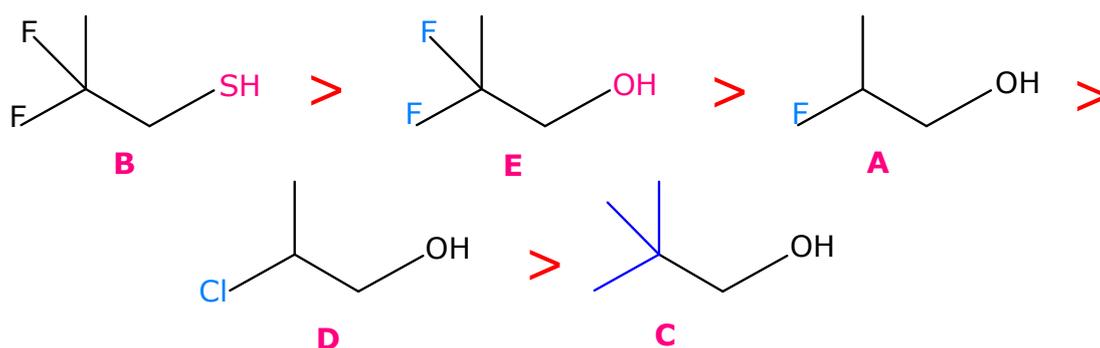
Correction des Travaux dirigés (2011-2012)

Exercice n°1

Mésomère donneur (+M)	Mésomère attracteur (-M)	Inductif attracteur (-I)	Inductif donneur (+I)
-OCH ₃	-COCH ₃	-CCl ₃	-CH ₃
-OCOCH ₃	-COOCH ₃	-N ⁺ (CH ₃) ₃	
-NHCOCH ₃	-NO ₂		
-NEt ₂	-COCl		
-NH ₂			

Exercice n°2

Classement par ordre d'acidité décroissante :

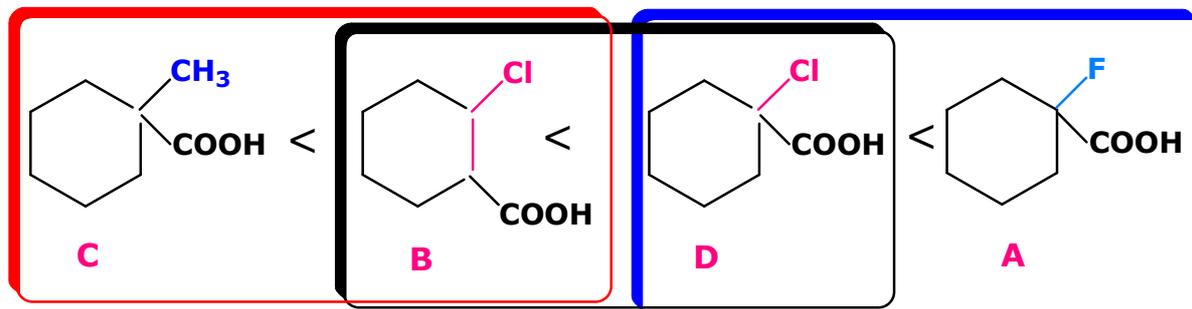


- Les molécules **B** et **E** portent les mêmes groupements **F**, l'acidité ne dépend que de la fonction alcool (**OH**) et de la fonction thiol (**SH**) : la liaison **S-H** est plus fragile que la liaison **O-H** car $d_{\text{S-H}} > d_{\text{O-H}}$ (distances internucléaires). Par conséquent : **B** est plus acide que **E**.
- L'influence du fluor et du chlore se caractérise par un effet inductif attracteur (**-I**). Le fluor est plus électronégatif que le chlore, donc plus attracteur : cet effet fragilise la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide : **A** est plus acide que **D**.
- Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet électroattracteur (inductif attracteur) augmente : **E** est plus acide que **A**.
- La molécule **C** porte 3 groupements donneurs CH₃ (+I), c'est la moins acide.



Exercice n°3

Classement par ordre d'acidité croissante :

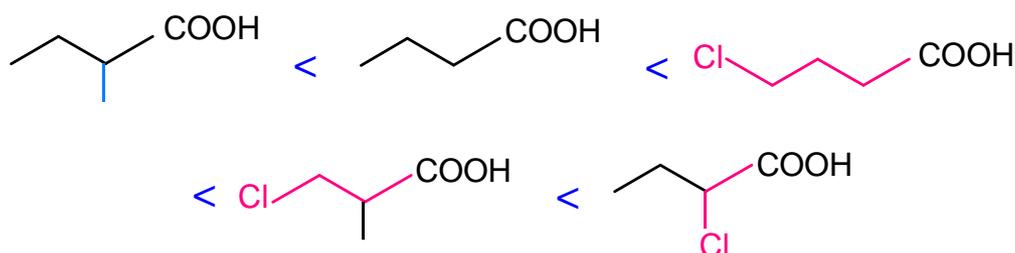


Donneur / Attracteur

Distance

Electronégativité

- Le fluor est plus électronégatif que le chlore, il exerce un effet inductif attracteur (**-I**) plus grand: cet effet fragilise la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide : **A** est plus acide que **D**.
- Lorsque la liaison C-X s'éloigne de la fonction acide, l'effet inductif attracteur (**-I**) diminue: **D** est plus acide que **B**.
- La molécule **C** porte un groupement donneur CH₃ (+I), c'est la moins acide.

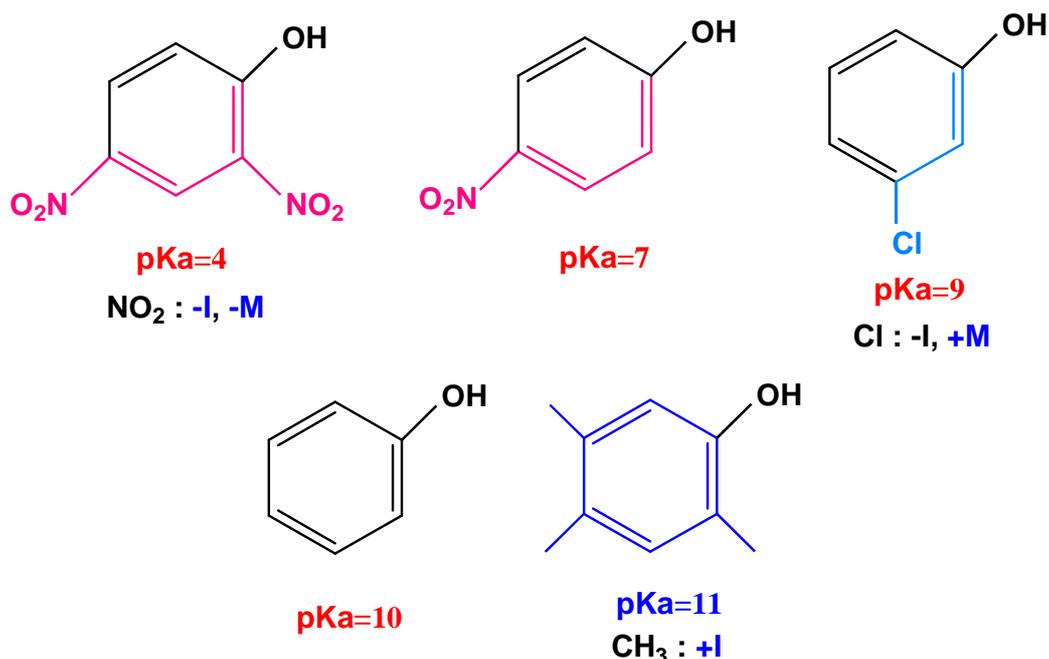
**Exercice n°4**Classement des molécules organiques par ordre de **pKa décroissants** (acidité croissante) :

- Les groupements **donneurs** renforcent la liaison O-H, ils diminuent l'acidité et **augmentent le pKa**.
- Les groupements **attracteurs** fragilisent la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide. Par conséquent, **la valeur du pKa diminue**.
- Lorsque la liaison C-X s'éloigne de la fonction acide, l'effet inductif attracteur (**-I**) diminue et **le pKa augmente**.

Exercice n°5

Deux effets sont à considérer pour ces phénols : la présence de groupements attracteurs sur le cycle et la distance de ceux-ci par rapport à la fonction alcool.

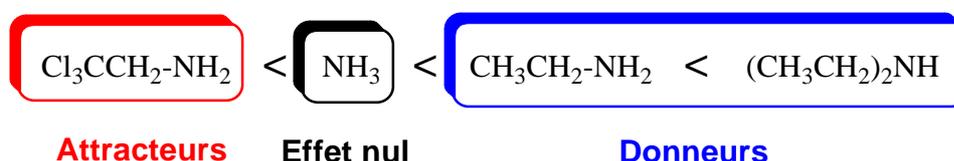
- Les groupements **attracteurs** fragilisent la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide. Par conséquent, la valeur du pKa diminue.
- Les groupements **donneurs** exercent l'effet inverse : ils renforcent la liaison O-H et **augmentent le pKa**.



NO_2 exerce **un effet mésomère et inductif attracteur** (-M, -I) très important. La proximité de cet effet augmente la polarité de la liaison O-H et son acidité.

Exercice n°6

1) Classement par ordre de basicité croissante :



2) Dans l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$), le doublet libre de l'azote est conjugué avec les électrons π du cycle ; ce qui le rend moins disponible donc moins réactif que ne le serait le doublet d'une amine non conjuguée comme la méthylamine (CH_3NH_2). De plus, dans la méthylamine, l'effet inductif donneur (+I) exercé par CH_3 renforce la disponibilité du doublet libre.

L'aniline est moins basique que la méthylamine

Exercice n°7

D'après la règle de Hückel, les composés suivants sont aromatiques :

