

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage



Travaux dirigés (2010-2011)

Exercice n°1

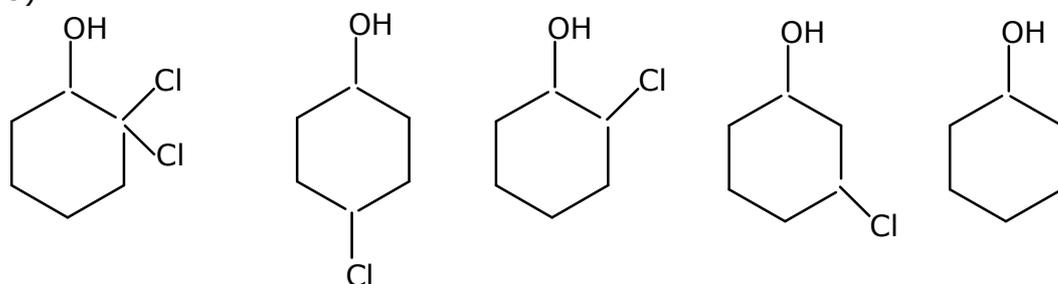
Préciser pour chacun des groupements suivants, la nature des effets électroniques (inductif et/ou mésomère) :

$-OCH_3$, $-COCH_3$, $-COOCH_3$, $-OCOCH_3$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-NHCOCH_3$, $-NEt_2$, $-N^+(CH_3)_3$.

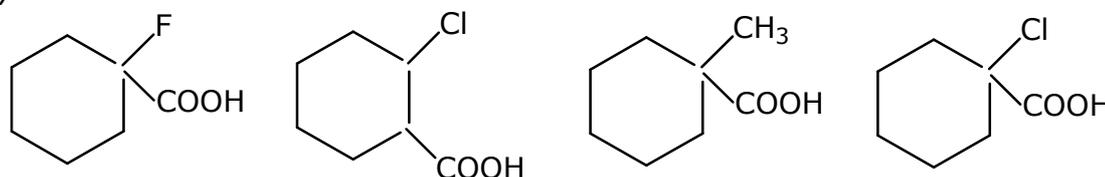
Exercice n°2

Classer les molécules suivantes par ordre d'acidité croissante en justifiant votre choix:

- 1) CH_3OH , $(CH_3)_2CHOH$, $ClCH_2CH_2OH$, CF_3CH_2OH , $CF_3CH_2CH_2OH$
- 2) CH_3-COOH , $(CH_3)_3C-COOH$, $ClCH_2-COOH$, $Cl_3C-COOH$
- 3)

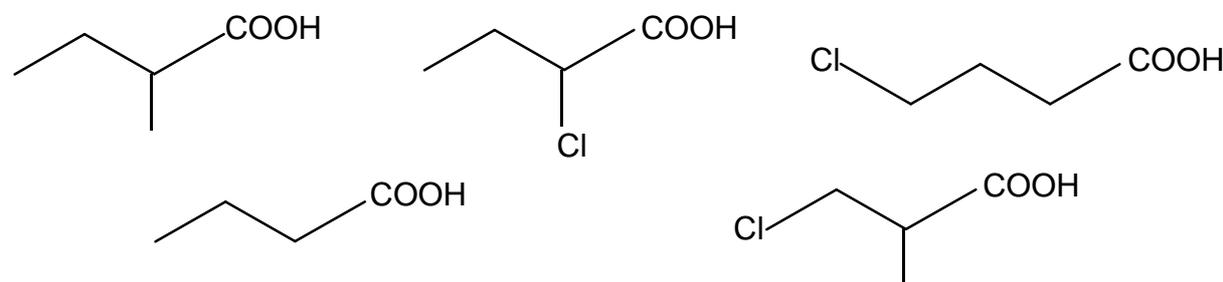


4)



Exercice n°3

Classer les 5 composés suivants par ordre de **pKa décroissants** :

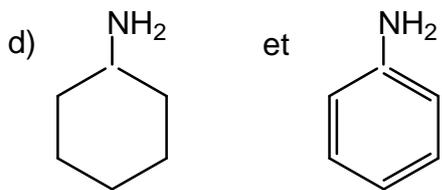
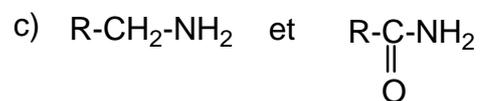
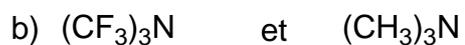
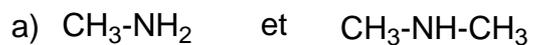


Exercice n°4

- 1) Classer les molécules suivantes par ordre de basicité croissante en justifiant votre choix: NH_3 , $Cl_3CCH_2-NH_2$, $CH_3CH_2-NH_2$, $(CH_3CH_2)_2NH$.
- 2) L'aniline sera-t-elle plus ou moins basique que la methanamine CH_3NH_2 ? Justifier votre réponse.

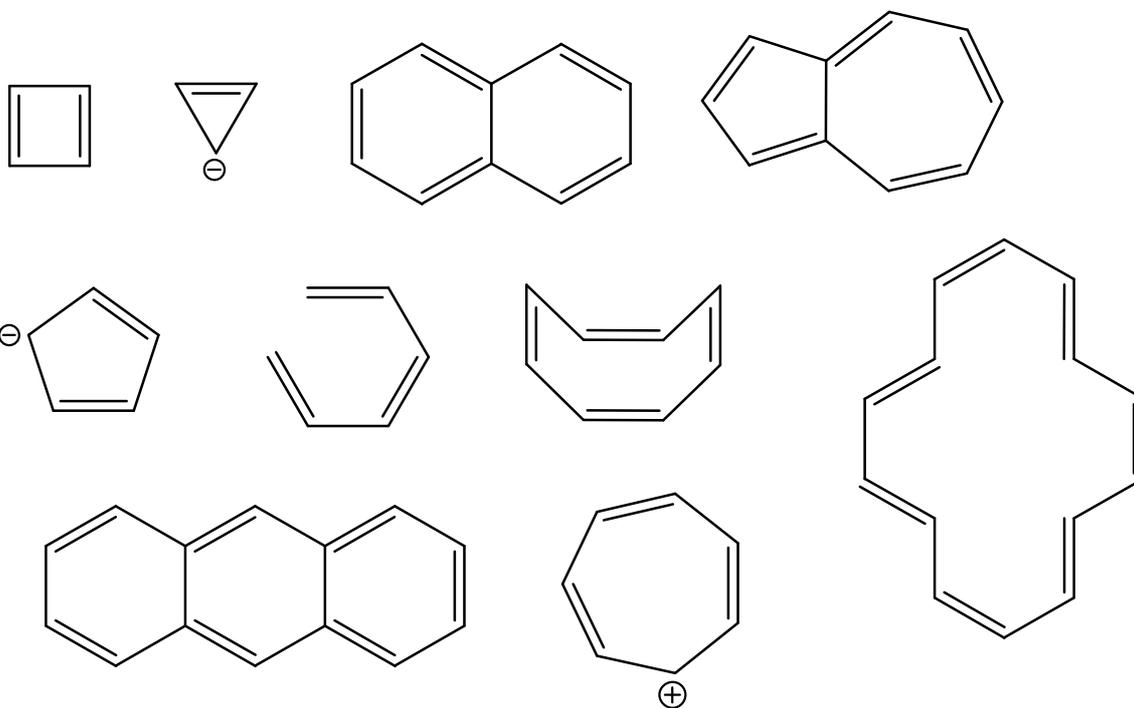
Exercice 5

Dans chacun des couples de base suivants, quelle est la plus forte ?



Exercice n°6

Parmi les composés suivants, indiquer ceux qui sont aromatiques.



Correction des Travaux dirigés (2010-2011)

Exercice n°1

-OCH₃ : mésomère donneur

-NO₂ : mésomère attracteur

-COCH₃ : mésomère attracteur

-NHCOCH₃ : mésomère donneur

-COOCH₃ : mésomère attracteur

-NEt₂ : mésomère donneur

-OCOCH₃ : mésomère donneur

-N⁺(CH₃)₃ : inductif attracteur

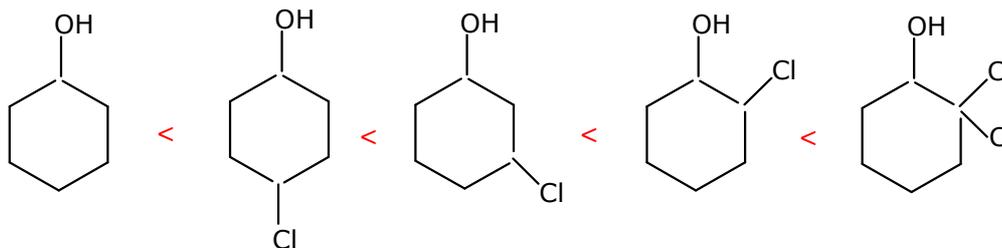
-NH₂ : mésomère donneur

Exercice n°2

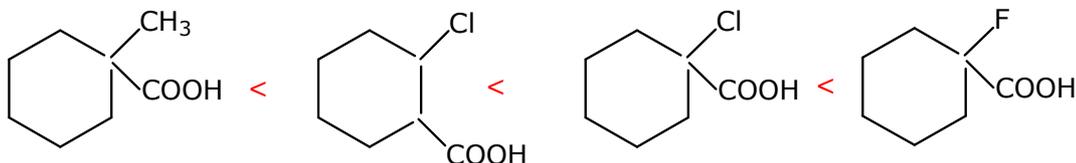
Classement par ordre d'acidité croissante :



3)

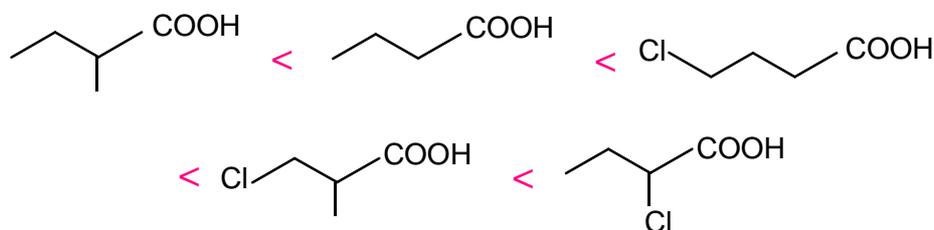


4)



Exercice n°3

Classement des molécules organiques par ordre de **pKa décroissants** (acidité croissante) :

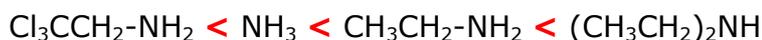


Les groupements **attracteurs** augmentent l'acidité et **diminuent le pKa**.

Les groupements **donneurs** diminuent l'acidité et **augmentent le pKa**.

Exercice n°4

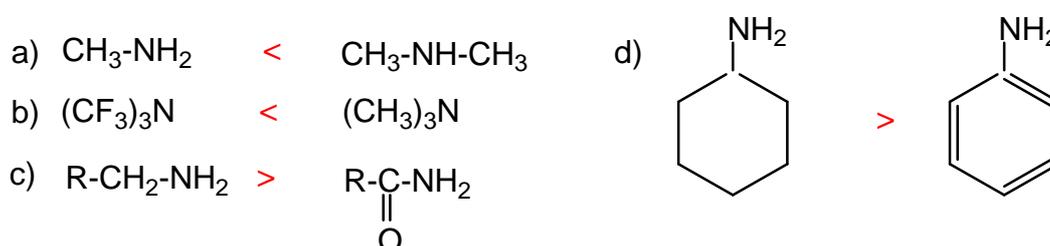
1) Classement par ordre de basicité croissante :



2) L'aniline est moins basique que la méthanimine CH_3NH_2 car dans l'aniline, le doublet de l'azote est engagé dans la conjugaison ; alors que dans la méthanimine, ce doublet est libre et l'effet (+I) du CH_3 renforce la disponibilité du doublet.

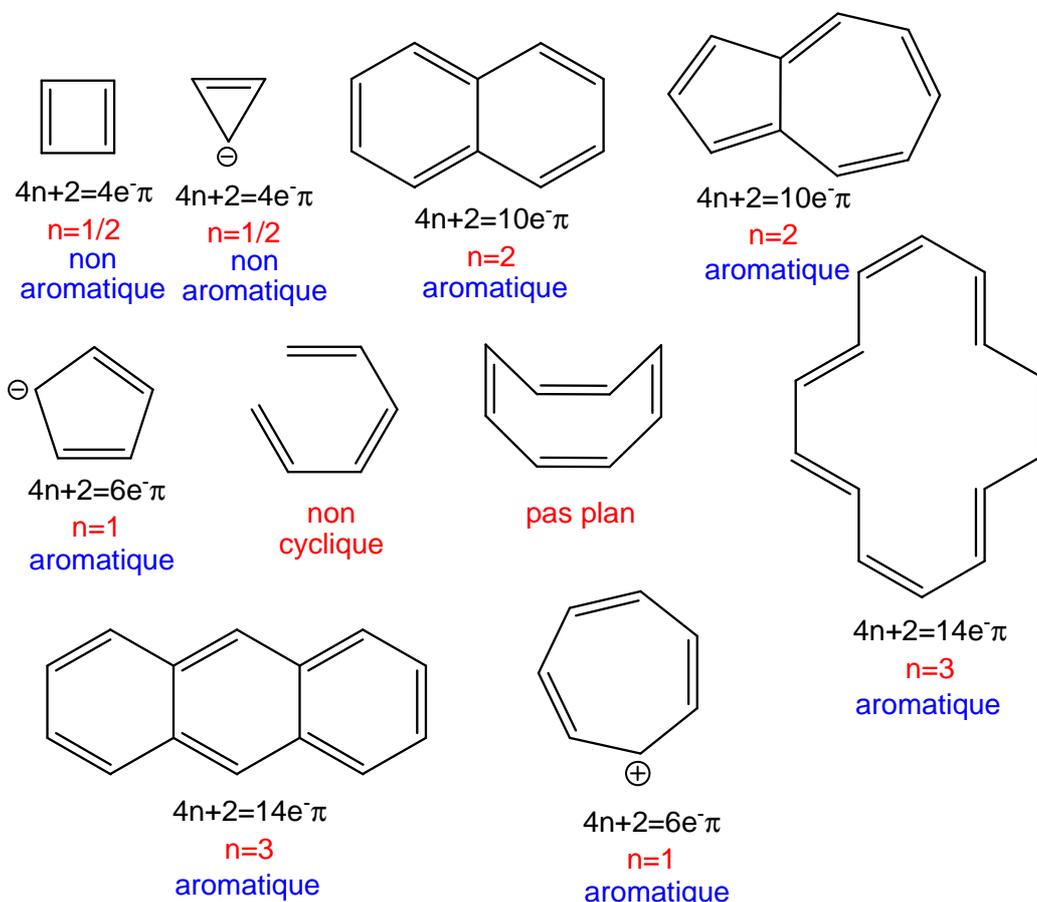
Exercice n°5

Les bases les plus fortes dans les couples suivants sont :



Exercice n°6

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



*Travaux dirigés (2011-2012)***Exercice n°1**

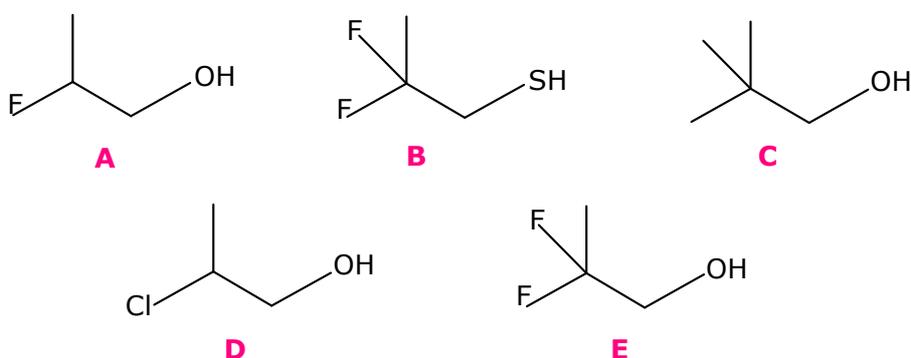
Préciser pour chacun des groupements suivants, la nature des effets électroniques (+I, -I, +M, -M) :

-OCH₃, -COCH₃, -COOCH₃, -OCOCH₃, -CCl₃, -COCl,

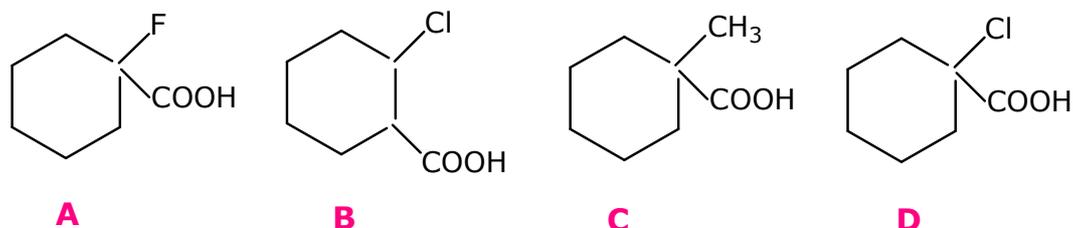
-NH₂, -NO₂, -NHCOCH₃, -NEt₂, -N⁺(CH₃)₃, -CH₃.

Exercice n°2

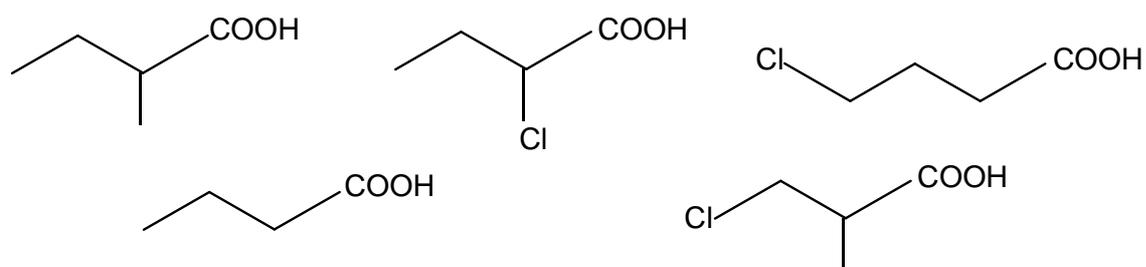
Classer les molécules suivantes par ordre d'acidité décroissante :

**Exercice n°3**

Classer les molécules suivantes par ordre d'acidité croissante:

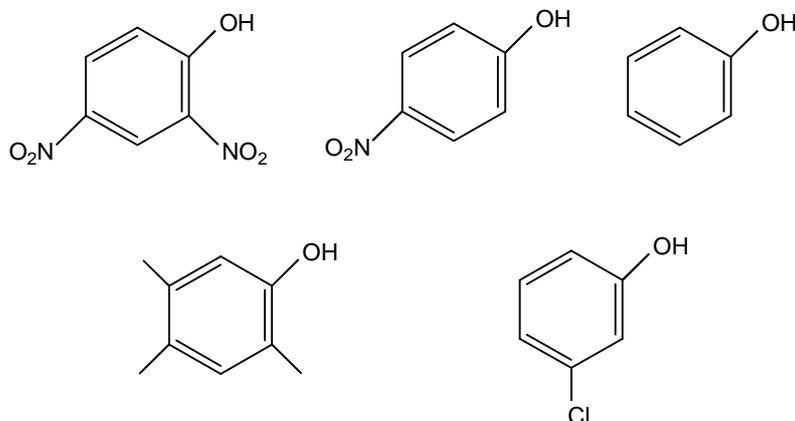
**Exercice n°4**

Classer les 5 composés suivants par ordre de **pKa décroissants** :



Exercice n°5

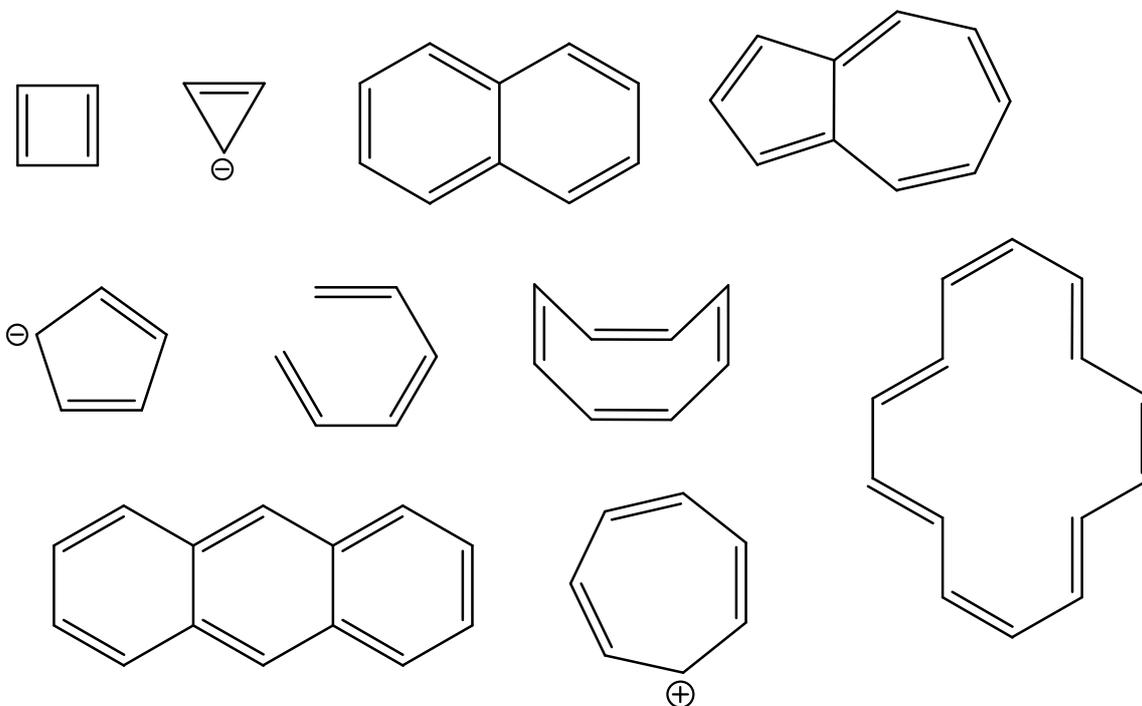
Les valeurs des pKa des phénols représentés ci-dessous sont approximativement 4, 7, 9, 10 et 11. Attribuer à chaque phénol, le pKa correspondant :

**Exercice n°6**

- 1) Classer les molécules suivantes par ordre de basicité croissante en justifiant votre choix: NH_3 , $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$.
- 2) L'aniline sera-t-elle plus ou moins basique que la methanamine CH_3NH_2 ? Justifier votre réponse.

Exercice n°7

Parmi les composés suivants, indiquer ceux qui sont aromatiques.



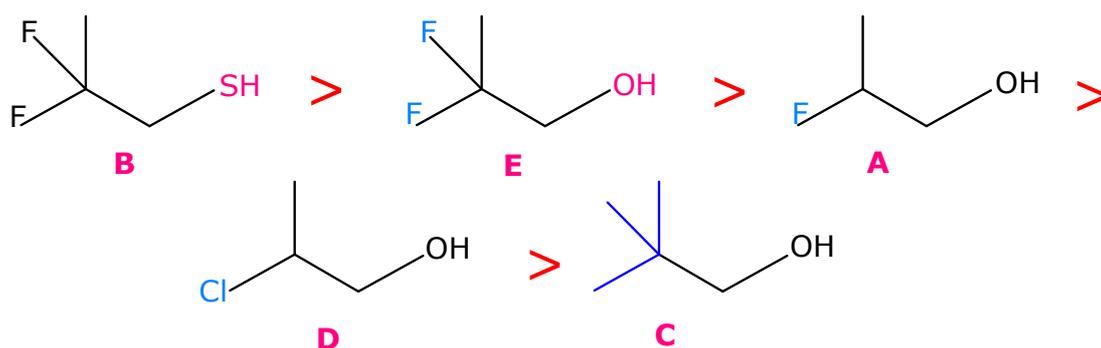
Correction des Travaux dirigés (2011-2012)

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 :

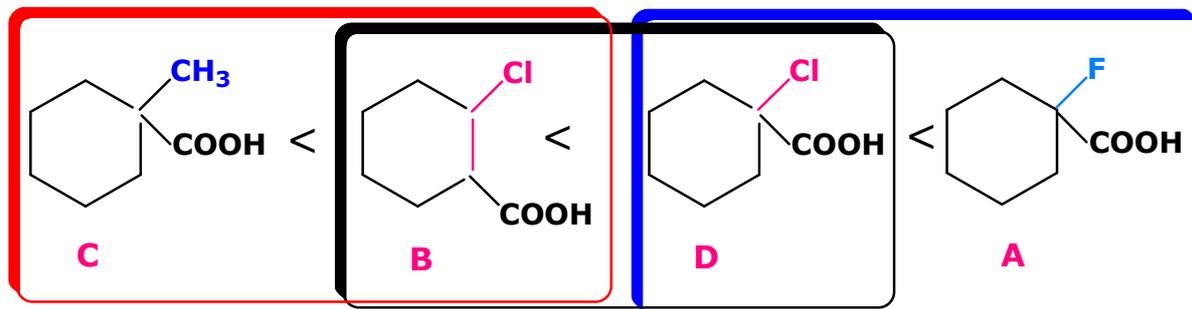


- Les molécules **B** et **E** portent les mêmes groupements **F**, l'acidité ne dépend que de la fonction alcool (**OH**) et de la fonction thiol (**SH**) : la liaison **S-H** est plus fragile que la liaison **O-H** car $d_{S-H} > d_{O-H}$ (distances internucléaires). Par conséquent : **B** est plus 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.

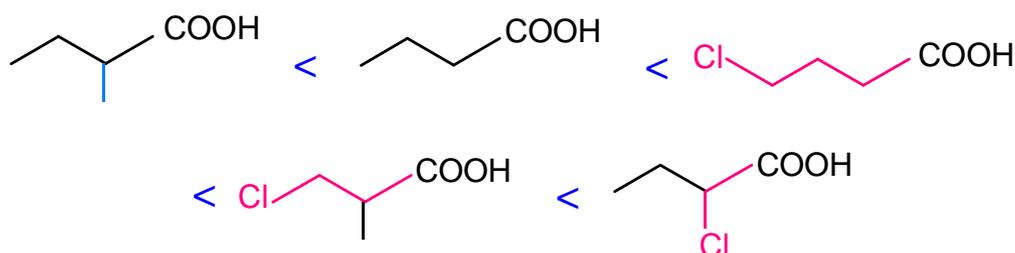


Exercice n°3

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.

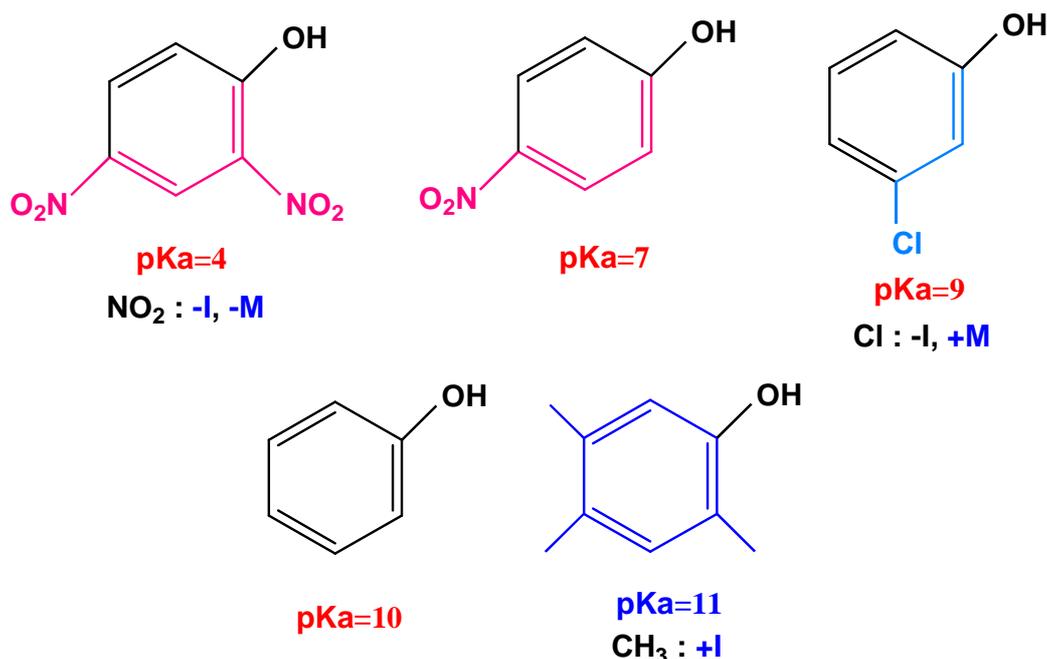
**Exercice n°4**Classement des molécules organiques par ordre de **pKa décroissants** (acidité croissante) :

- 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.

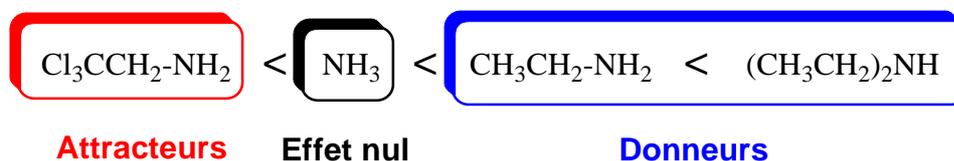
- Les groupements **attracteurs** fragilisent la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide. Par conséquent, la valeur du pKa diminue.
- Les groupements **donneurs** exercent l'effet inverse : ils renforcent la liaison O-H et **augmentent le pKa**.



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 :

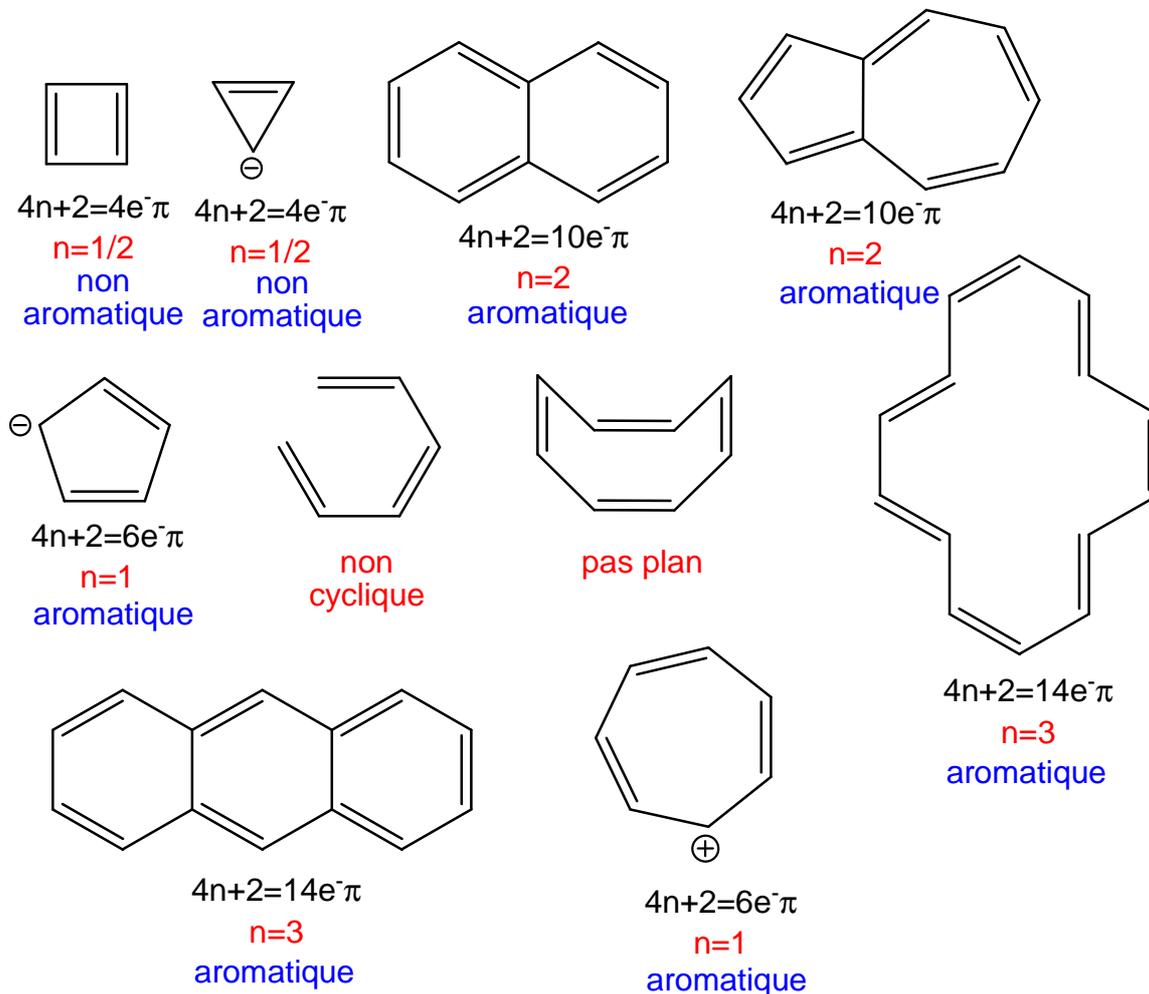


2) Dans l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$), le doublet libre de l'azote est conjugué avec les électrons π du cycle ; ce qui le rend moins disponible donc moins réactif que ne le serait le doublet d'une amine non conjuguée comme la méthylamine (CH_3NH_2). De plus, dans la méthylamine, l'effet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



*Travaux dirigés (2012-2013)***Exercice n°1**

Préciser pour chacun des groupements suivants, la nature des effets électroniques (+I, -I, +M, -M) :

-OCH₃, -COCH₃, -COOCH₃, -OCOCH₃, -CCl₃, -COCl, CN

-NH₂, -NO₂, -NHCOCH₃, -NEt₂, -N⁺(CH₃)₃, -CH₃.

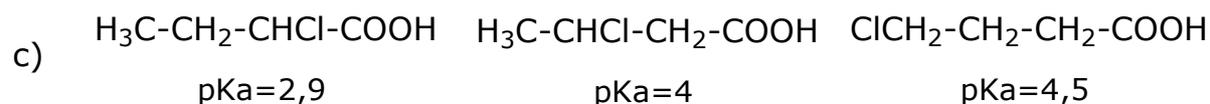
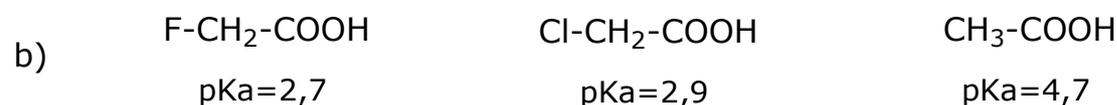
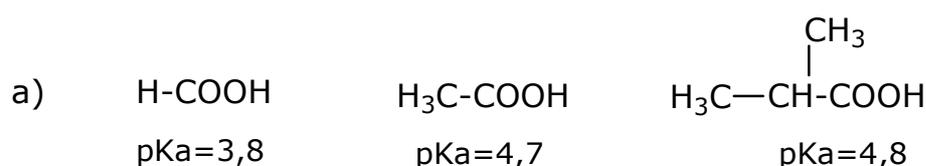
Exercice n°2

On compare l'acidité des composés suivants : l'acide 4-chlorobutanoïque, le propyne, le propan-2-ol, et le 3-cyanophénol.

- Ecrire les formules topologiques de ces 4 composés.
- Classer ces composés par ordre croissant d'acidité en leur associant une valeur de pKa parmi les valeurs suivantes : 4,5 ; 25,5 ; 17,1 ; 8,6.

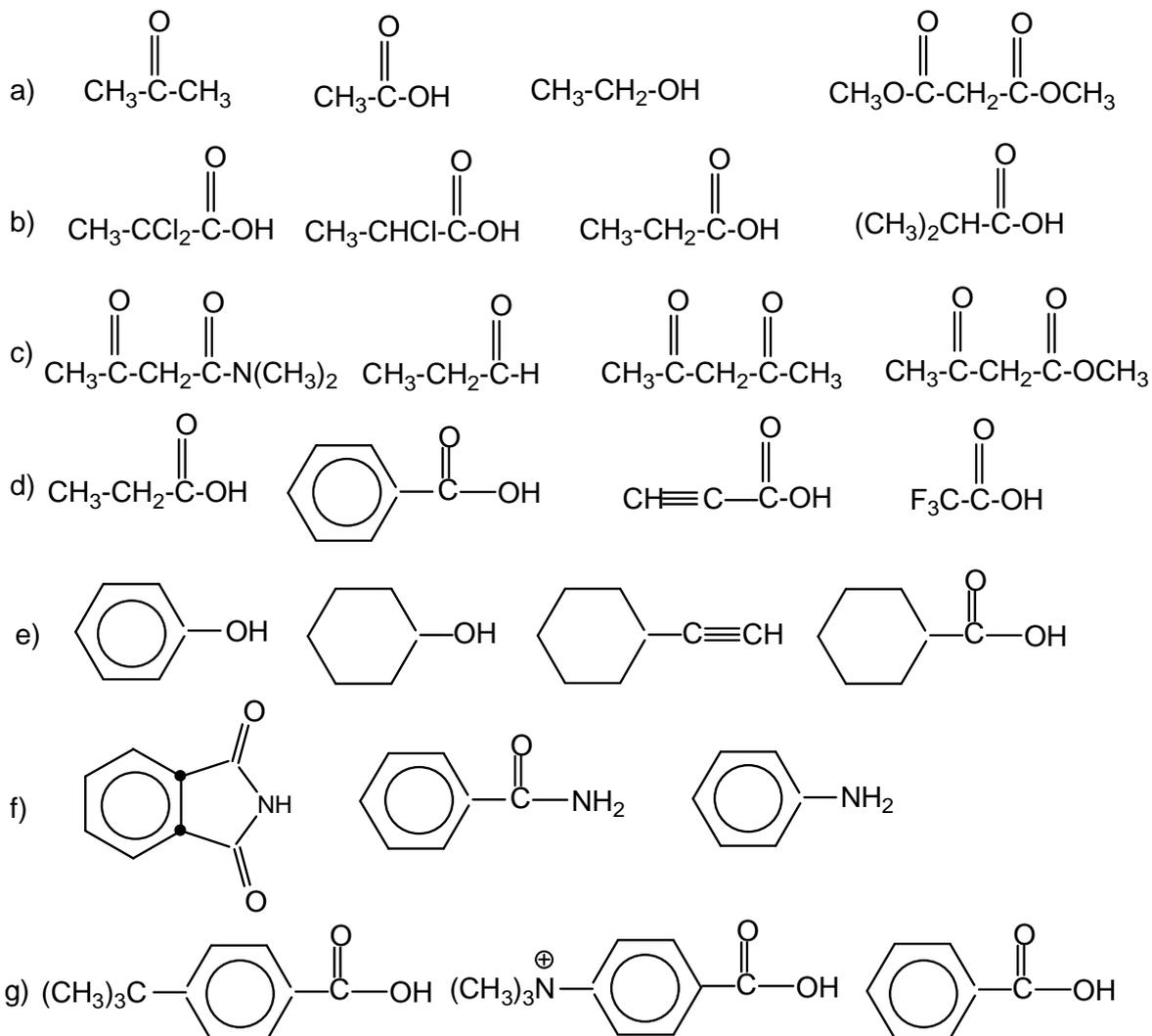
Exercice n°3

Justifier l'ordre des pKa dans chaque série de composés :

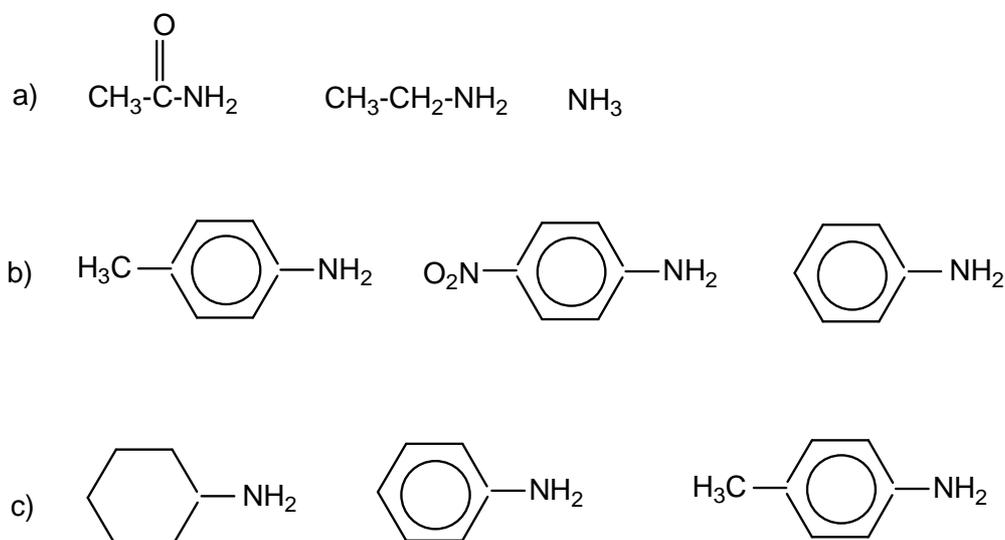


Exercice n°4

1) Classer les composés de chaque série par ordre croissant d'acidité :

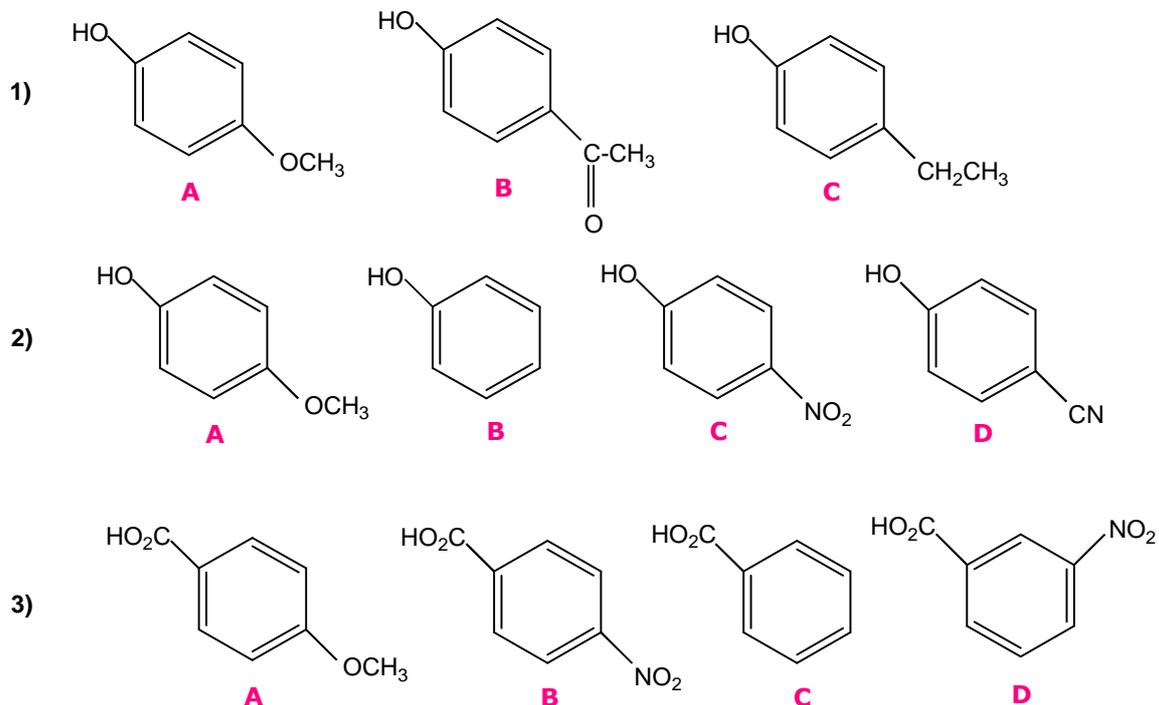


2) Classer les composés de chaque série par ordre croissant de basicité :



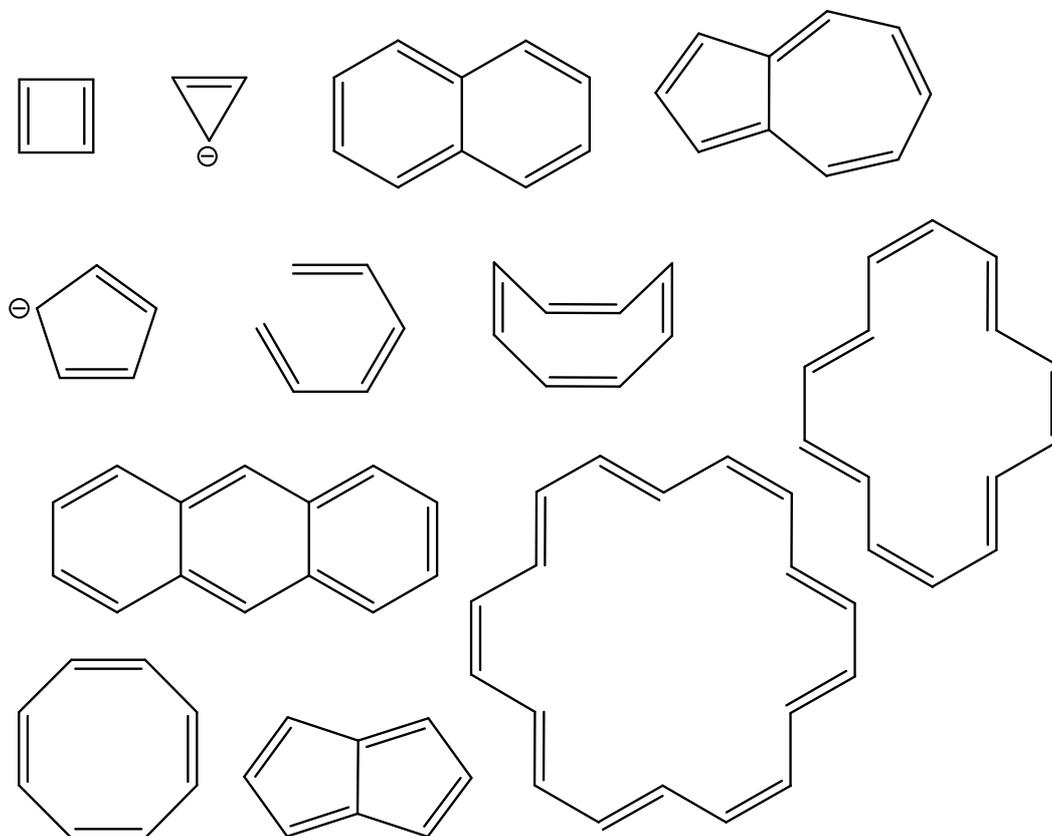
Exercice n°5

Classer les molécules dans les 3 séries suivantes par ordre d'acidité croissante:



Exercice n°6

Parmi les composés suivants, indiquer ceux qui sont aromatiques.



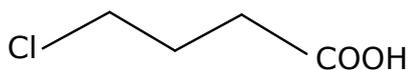
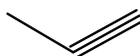
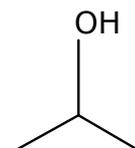
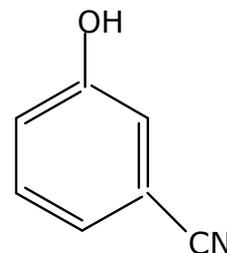
Correction des Travaux dirigés (2012-2013)

Exercice n°1

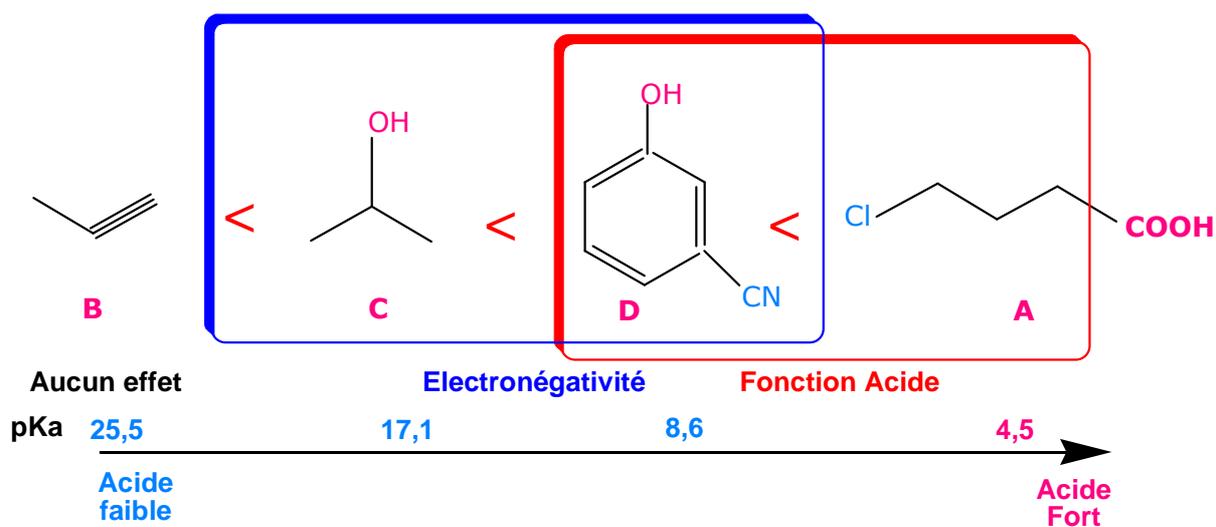
Mésomère donneur (+M)	Mésomère attracteur (-M)	Inductif attracteur (-I)	Inductif donneur (+I)
-OCH ₃	-COCH ₃	-CCl ₃	-CH ₃
-OCOCH ₃	-COOCH ₃	-N ⁺ (CH ₃) ₃	
-NHCOCH ₃	-NO ₂		
-NEt ₂	-COCl		
-NH ₂	-CN		

Exercice n°2

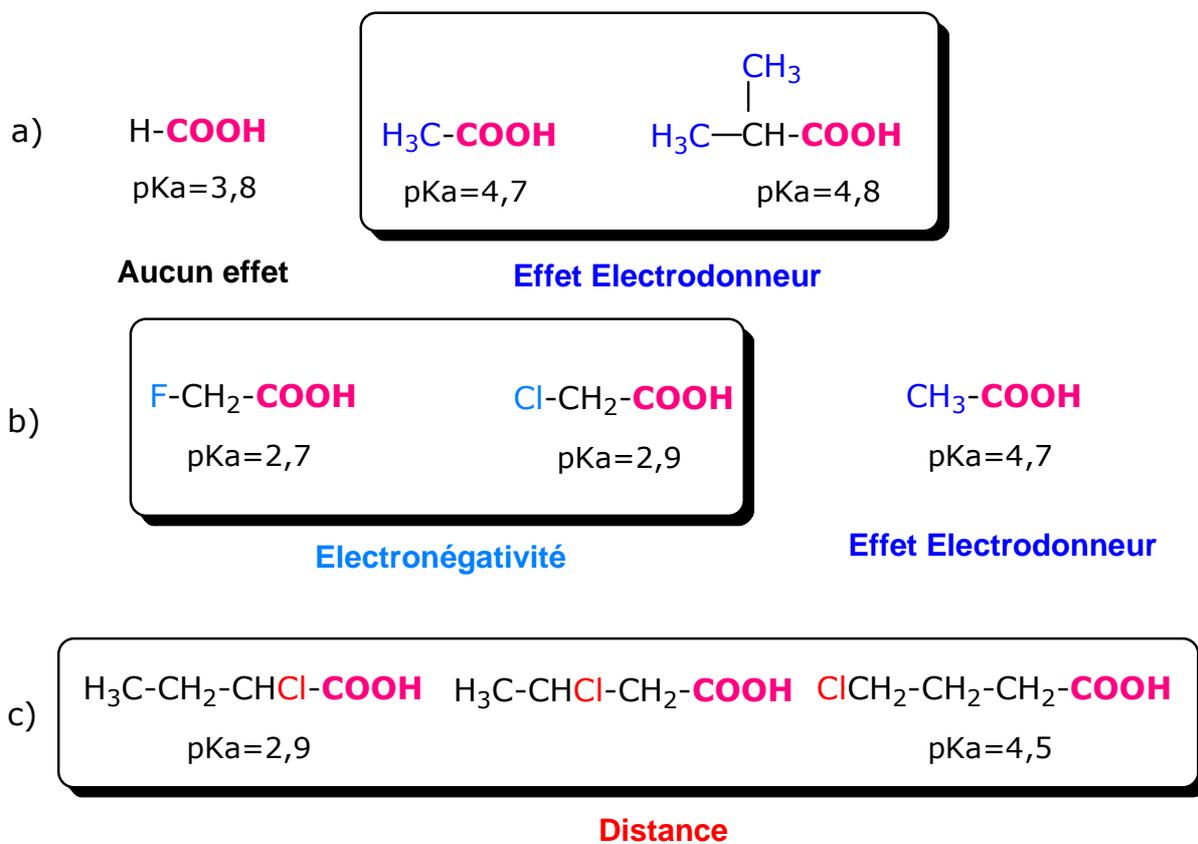
a) Formules topologiques :

**A****B****C****D**

b) Classement par ordre croissant d'acidité :

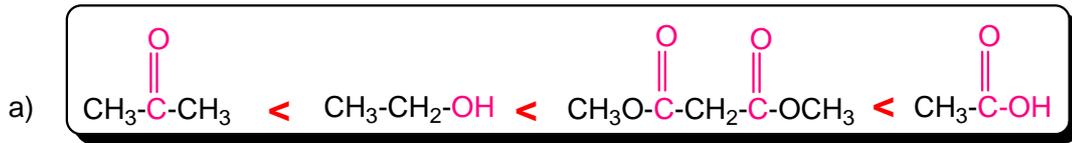


Exercice n°3

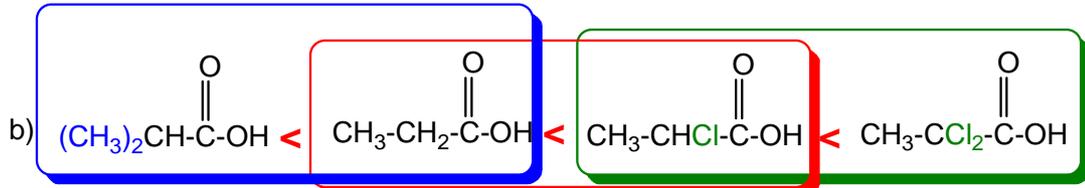


Exercice n°4

1) Classement par ordre croissant d'acidité :



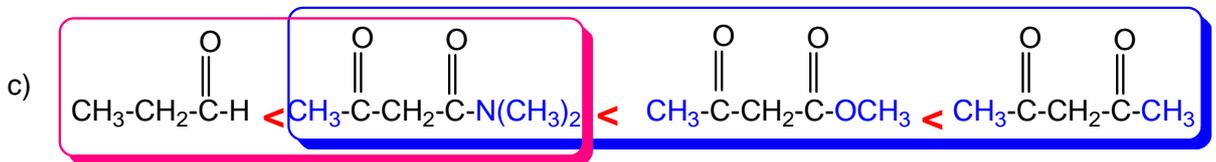
Fonction



Effet électrodonneur

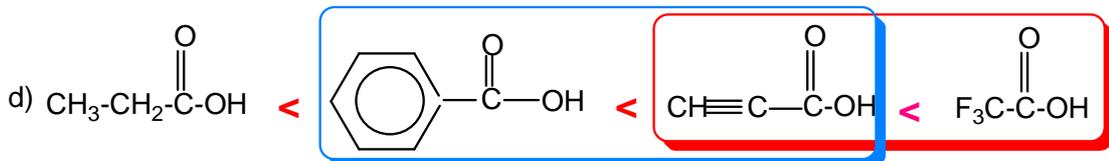
Effet électroattracteur

Distance



Fonction

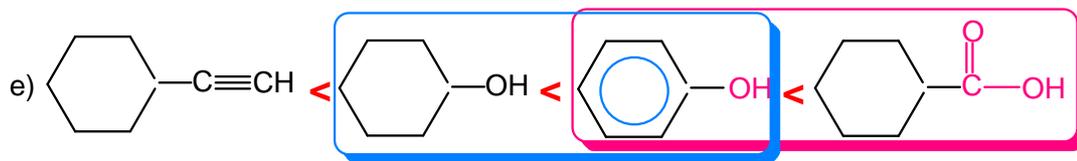
Effet électrodonneur



Effet électrodonneur

Effet mésomère

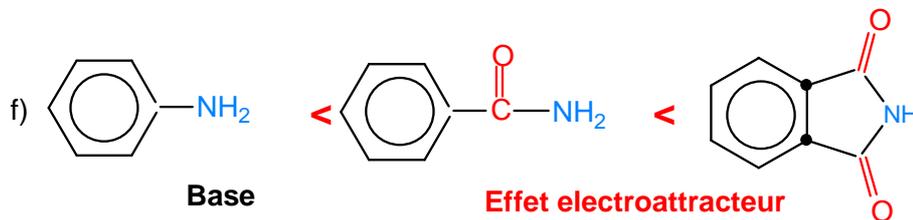
Effet électroattracteur



Effet nul

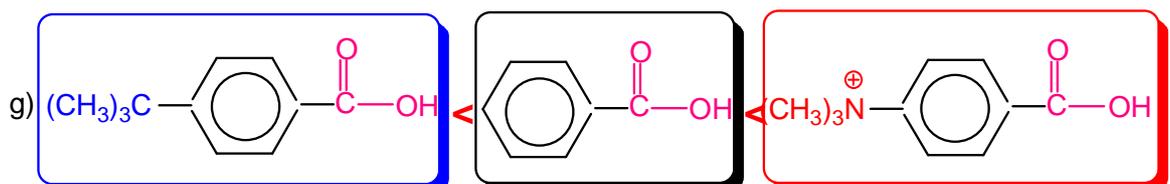
Effet mésomère

Fonction



Base

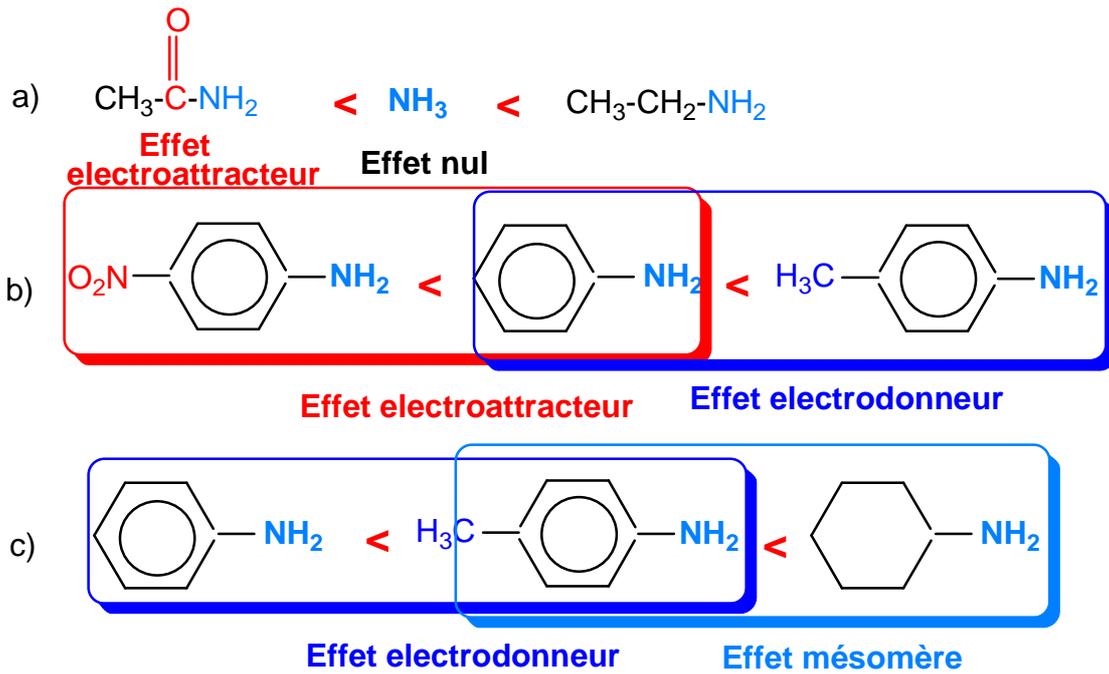
Effet électroattracteur



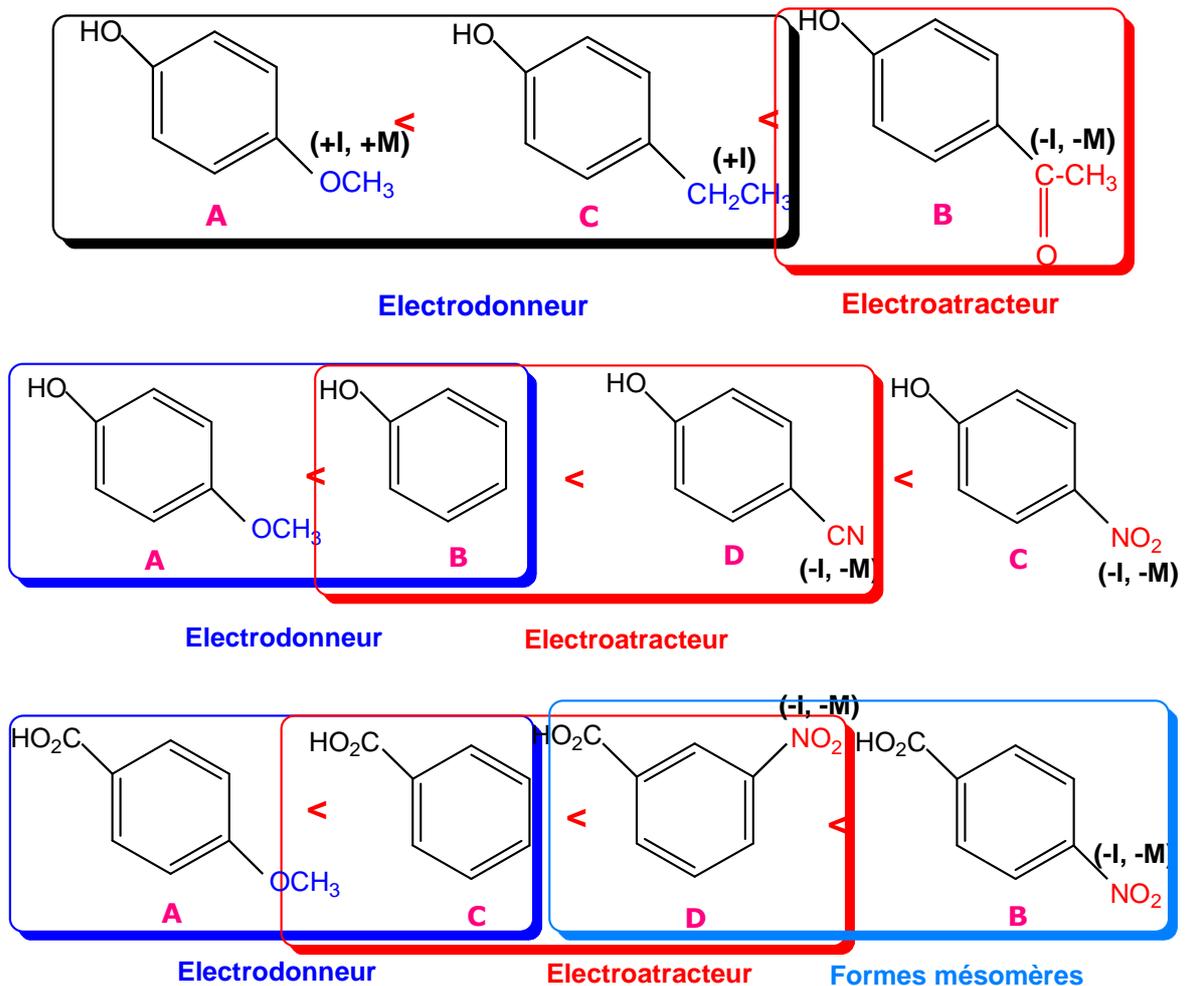
Effet électrodonneur

Effet électroattracteur

2) Classement par ordre croissant de basicité :



Exercice n°5



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

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

