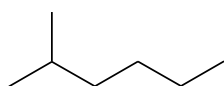


Corrigé exercice 1

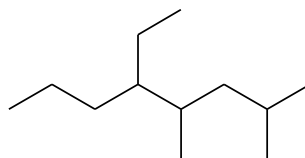
HYDROCARBURES

Représentation topologique et nomenclature

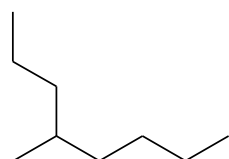
1) Alcanes



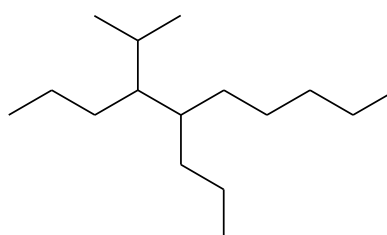
2-méthylhexane
 C_7H_{16}



5-éthyl-2,4-diméthyl-octane
 $C_{12}H_{26}$

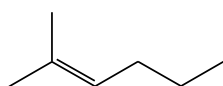


4-méthyl-octane
 C_9H_{20}

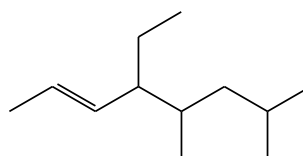


4-isopropyl-5-propyl-décane
ou 4-(méthyléthyl)-5-propyl-décane
 $C_{16}H_{34}$

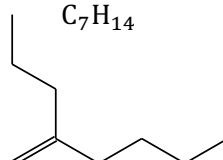
2) Alcènes



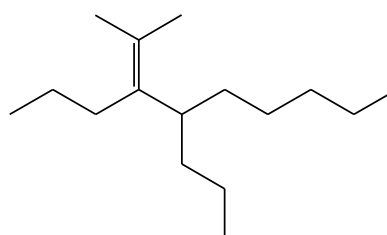
2-méthylhex-2-ène
 C_7H_{14}



(E)-4-éthyl-5,7-diméthyl-oct-2-ène
 $C_{12}H_{24}$

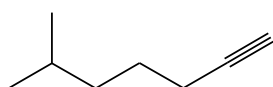


4-méthylidène-octane
 C_9H_{18}

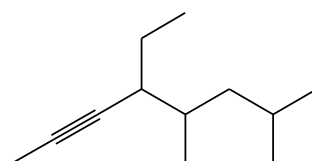


4-(méthyléthylidène)-5-propyl-décane
 $C_{16}H_{32}$

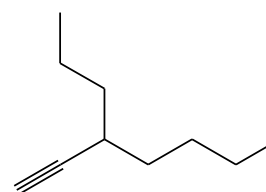
3) Alcynes



6-méthylhept-1-yne
 C_8H_{14}



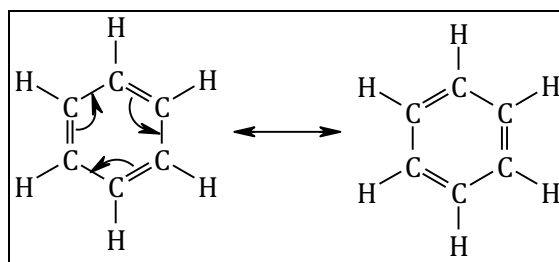
4-éthyl-5,7-diméthyl-oct-2-yne
 $C_{12}H_{22}$



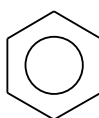
4-éthynyl-octane
 $C_{10}H_{18}$

Le benzène

4) Le benzène peut être décrit par deux formules mésomères équivalentes :



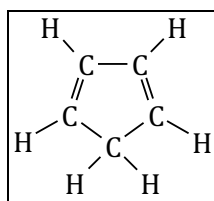
Ces deux formules mésomères sont de même représentativité, ce qui rend compte de l'**équivalence stricte** des six liaisons carbone-carbone du cycle ; elle sont toutes rigoureusement de même longueur et intermédiaires entre simple et double liaison comme le montrent les données expérimentales.



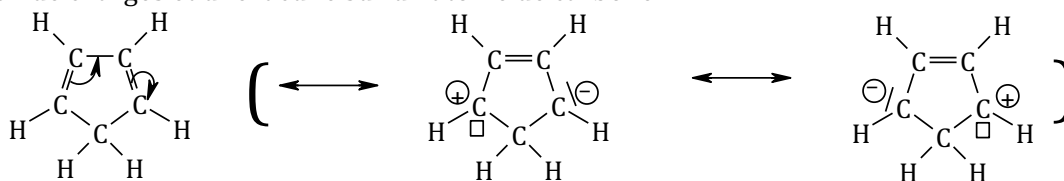
La notation de Robinson et Shortland est une représentation topologique (seules les liaisons C – C figurent) de l'**hybride de résonance** : le « noyau aromatique », c'est-à-dire le cercle figurant au centre de l'hexagone régulier, représente les trois doublets conjugués, **délocalisés** sur les six liaisons carbone-carbone.

Le cyclopentadiène

5) Structure du cyclopentadiène :



Les deux doublets sont conjugués, mais toute autre formule mésomère ferait apparaître une séparation de charges et une lacune sur un atome de carbone :



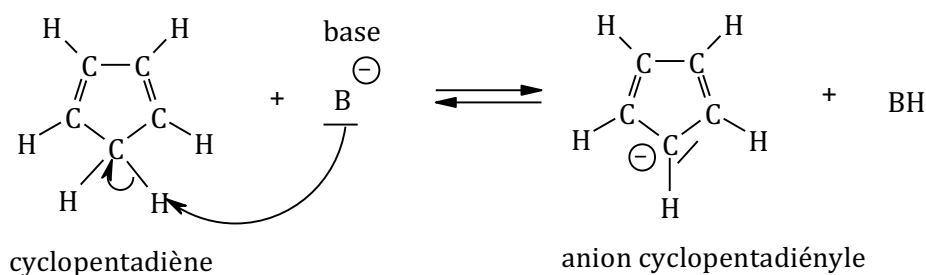
formules très peu représentatives
(à ne pas écrire a priori !)

Seule la formule sans séparation de charges représente correctement la molécule, celle-ci contient donc **deux liaisons doubles** et **trois liaisons simples** bien distinctes :

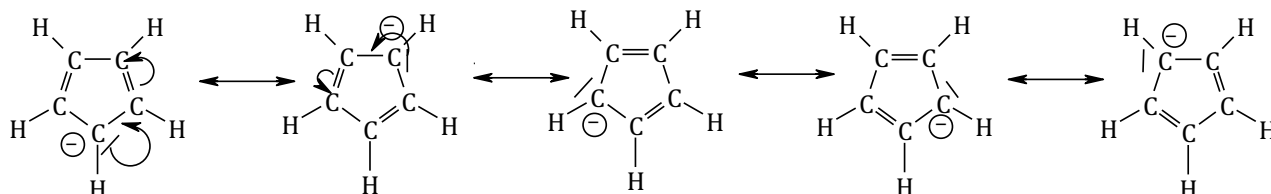
Les liaisons doubles sont plus courtes que les simples.

La molécule n'est pas aromatique | seuls deux doublets sont conjugués.

6) En cédant un proton H^+ à une base, le cyclopentadiène est transformé en sa base conjuguée, l'anion cyclopentadiényl :



On constate alors que l'on peut écrire **cinq formules mésomères équivalentes** de cet anion :



On en conclut que les cinq liaisons carbone-carbone sont exactement de même longueur.

Le cycle contient **trois** doublets conjugués (on déplace tour à tour deux doublets de liaison double - doublets « pi » - et un doublet non liant) et il adopte une géométrie plane. Il respecte ainsi la règle de Hückel :

Le cyclopentadiène est un composé aromatique.

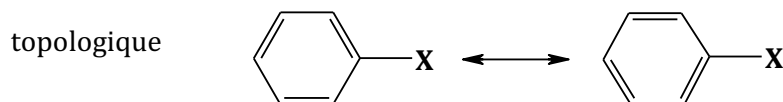
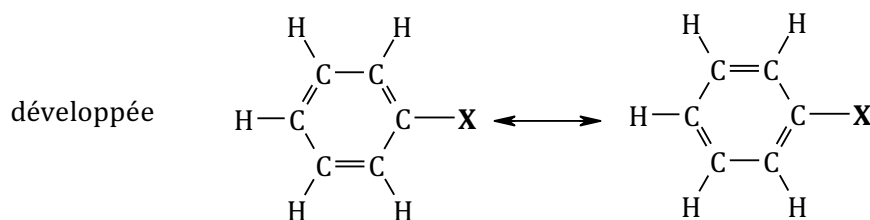
Cet anion est un pentagone régulier. On utilise également la notation de Robinson et Shortland pour le décrire, en y ajoutant la charge - au centre :



Quelques dérivés azotés du benzène

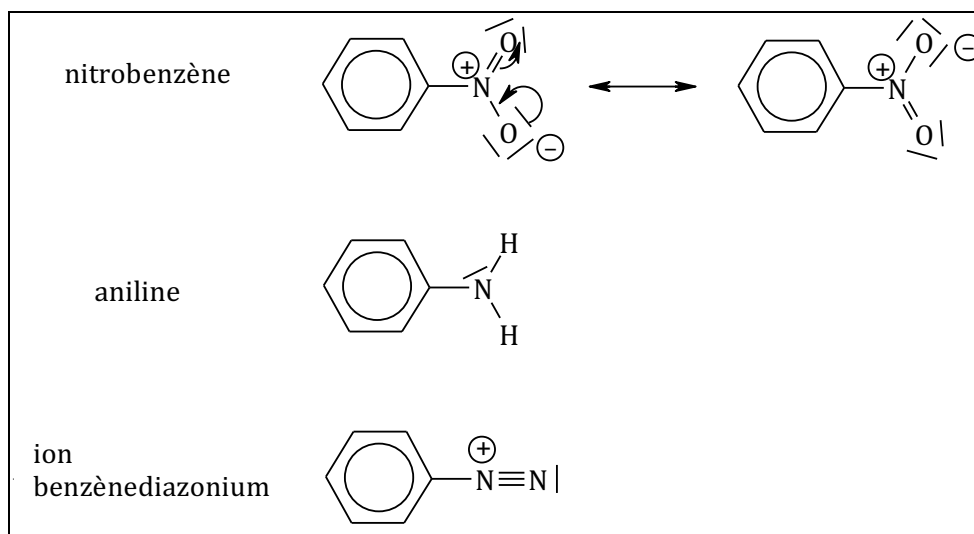
7) Dans toutes les molécules de cette question, le groupe C_6H_5 désigne le groupe **phényle**, c'est-à-dire le substituant dérivé du benzène, que l'on peut noter de différentes façons :

semi-développée C_6H_5-X ou $Ph-X$



Afin de ne pas répéter à chaque fois les deux formules mésomères, tout en gardant une bonne lisibilité

du cycle benzénique, on choisit ici la notation de Robinson et Shortland. On peut ainsi se concentrer sur l'écriture du substituant X selon Lewis, qui est visiblement l'objectif de cette question.



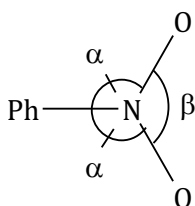
8) Dans le nitrobenzène, le type VSEPR autour de l'azote est AX_3 .

La géométrie est donc triangulaire plane. Les angles ne valent pas exactement 120° , car il y a deux types de liaisons :

- la liaison simple C – N ;

- les deux liaisons N – O **parfaitement équivalentes** (car la molécule est l'hybride des deux formules mésomères équivalentes), intermédiaires entre une simple et une double liaison, donc plus répulsives que la liaison simple C – N.

L'angle ONO est donc légèrement supérieur à 120° (valeur expérimentale : $123,2^\circ$) :



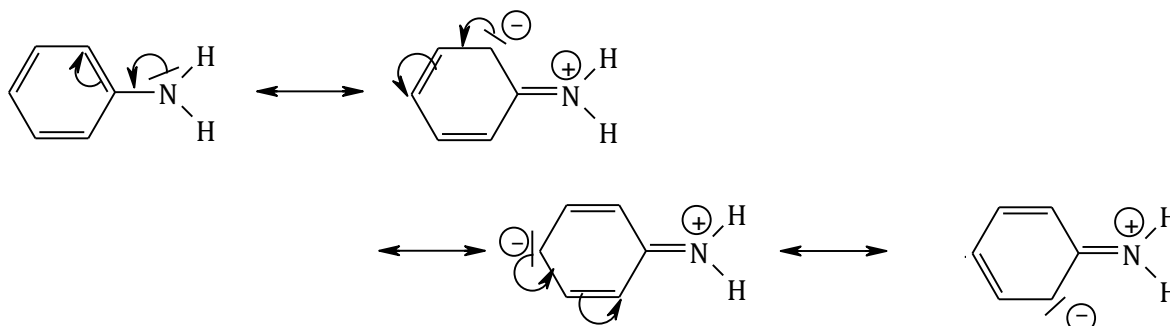
$$\alpha < \sim 120^\circ \text{ et } \beta > \sim 120^\circ$$

Dans l'aniline, le type VSEPR autour de l'azote est AX_3E_1 .

La géométrie est donc une pyramide à base triangulaire de sommet l'azote.

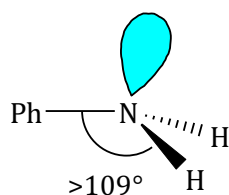
Le doublet non liant étant *a priori* plus répulsif que les liaisons simples, on pourrait s'attendre à des angles CNH et HNH mesurant moins de 109° . En réalité, cette valeur est supérieure !

Ce cas (difficile !) s'explique par le fait que le doublet libre de l'azote est partiellement délocalisé avec les doublets du cycle aromatique voisin :

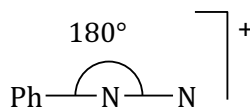


Les trois formules de droite sont très peu représentatives de l'aniline car il y a une séparation de charges. On ne les écrit donc pas en temps normal. Mais ces trois formules ont tout de même une petite contribution dans l'hybride. Or dans ces trois formules, il n'y a pas de doublet non liant autour de l'azote, les angles devraient donc y être de 120° !

En définitive, l'angle mesuré est légèrement supérieur à 109° (la valeur exacte est difficile à mesurer en raison d'oscillations de la molécule) :

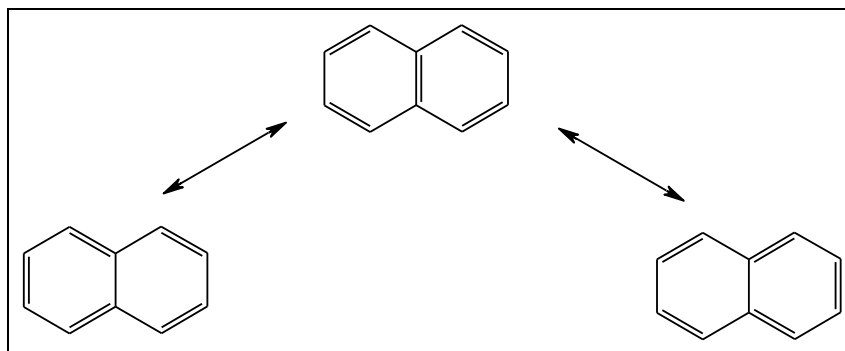


Dans l'ion benzènediazonium, le type VSEPR est AX_2 . La géométrie est linéaire.



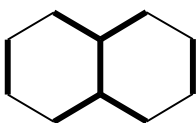
Le naphthalène

9) Comme dans le benzène, on peut déplacer (sur le papier) les liaisons multiples conjuguées, dans le cycle de droite ou dans le cycle de gauche :



10) Chacune des formules mésomères précédentes contribue probablement à peu près autant à la description de la molécule. On s'aperçoit ainsi qu'il y a deux types de liaisons dans le naphthalène :

- celles (en gras ci-dessous) qui sont *simples* dans **deux** formules mésomères sur trois et *doubles* dans la troisième ;
- celles qui sont *doubles* dans **deux** formules mésomères sur trois et *simples* dans la troisième.



Les liaisons en gras ont donc davantage un caractère de liaison simple que de liaison double : elles sont donc **plus longues** (141,0, 142,1 et 142,5 pm) que les autres qui, au contraire, sont plus proches d'une liaison double que d'une liaison simple (136,1 pm).