

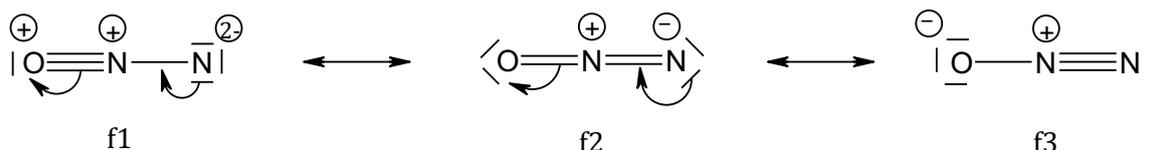
Corrigé exercice 6

MÉSOMÉRIE

1) Selon que l'atome central est l'azote ou l'oxygène, on obtient deux **isomères de structure** du protoxyde d'azote :

Dans les deux cas, la molécule est isoélectronique de CO_2 ; on reprend donc la méthode expliquée en cours pour cette molécule pour placer les doublets. Par contre, les charges formelles sont différentes.

Isomère A : l'atome central est l'azote

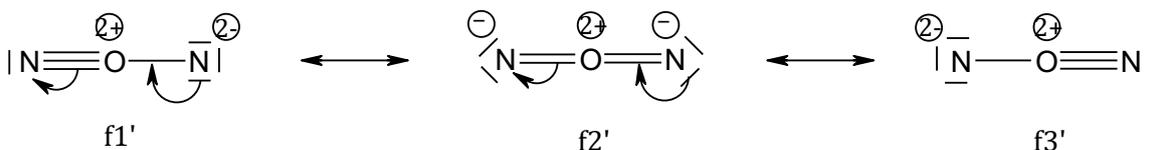


On constate que la formule f1 fait apparaître quatre charges formelles, alors que f2 et f3 n'en font apparaître que deux. Par conséquent, on en déduit que l'écriture f1 est très peu représentative de cette molécule.

Seules les formules mésomères f2 et f3 sont à retenir pour décrire le protoxyde d'azote.

On peut également remarquer que, l'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, c'est lui qui tend de préférence à se polariser négativement. La formule f3 représente donc a priori mieux la molécule que f2.

Isomère B : l'atome central est l'oxygène



Dans ce cas, la séparation de 4 charges formelles est inévitable pour respecter la règle de l'octet. Cette molécule possède donc un atome d'oxygène extrêmement chargé positivement au centre. Il en résulte une grande instabilité de cet isomère, car la séparation de charges est très forte et car l'oxygène, étant très électronégatif, s'accommode très mal de charges positives !

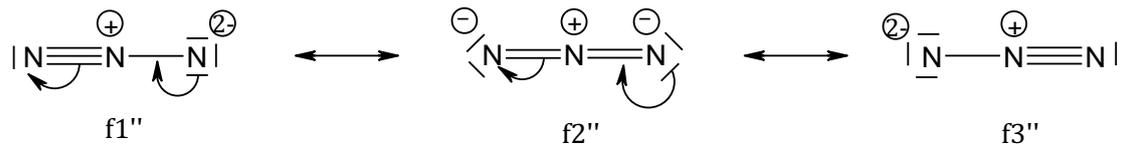
Cette molécule est trop instable et n'a jamais été observée.

Les données sur les longueurs de liaison concernent donc l'isomère A.

Comme la molécule réelle est **l'hybride des formules mésomères f2 et f3**, on s'attend à une longueur de liaison NN **comprise entre 110 pm (liaison triple) et 125 pm (liaison double)**. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement (113 pm) : on est plus proche de la longueur de la liaison la plus courte, ce qui est courant dans le cas d'hybrides de formules mésomères, et renforcé ici par le fait que f3 est plus représentative que f2.

Pour la liaison NO, on s'attend à une liaison **comprise entre 120 pm (liaison double) et 145 pm (liaison simple)**. On mesure 119 pm, ce qui est légèrement plus faible qu'attendu. La formule f1 a sans doute une petite contribution à la description de la molécule.

2) a) On retrouve pour l'ion azide N_3^- un ion isoélectronique de CO_2 ou N_2O :

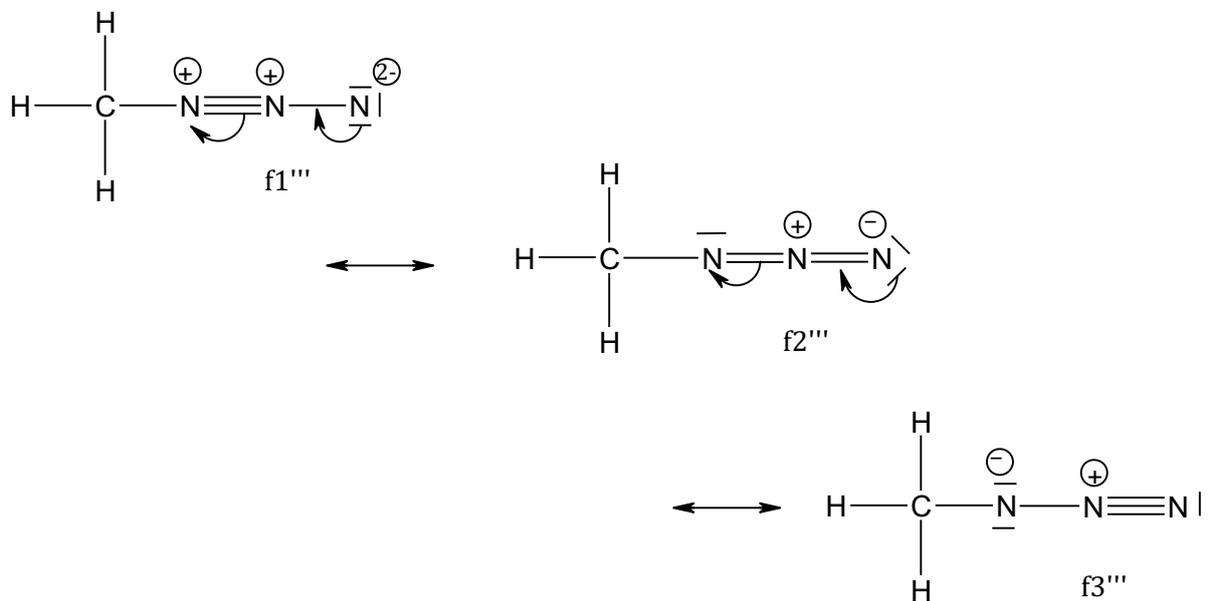


b) Chaque écriture mésomère fait apparaître trois charges formelles au total, et dans tous les cas ce sont les atomes d'azote qui portent la charge négative.

Pour raison de symétrie, f1'' et f3'' sont rigoureusement équivalentes dans la description, et les deux liaisons NN sont identiques dans f2'' , ce qui permet d'interpréter que dans l'ion réel, **les deux longueurs de liaison NN sont rigoureusement égales.**

On pourrait penser ne conserver dans la description que la formule f2'' , qui semble mieux représenter la symétrie de la molécule. Toutefois, on trouve une longueur de liaison de 116 pm, qui est comprise **entre 110 pm (liaison triple) et 125 pm (liaison double)**, ce qui montre qu'il faut bien prendre en compte les trois formules mésomères pour décrire correctement l'ion azide.

c) Le méthylazide « dérive de l'ion azide » : il s'agit donc simplement de connecter un fragment CH_3^+ à l'un des atomes d'azotes terminaux pour obtenir les trois formules mésomères :



Remarque : la connexion du groupe CH_3 à l'atome d'azote central ne permettrait pas de trouver de formule respectant la règle de l'octet sur tous les atomes. Cet isomère serait donc trop instable.

On constate que la formule f1''' fait apparaître quatre charges formelles alors que les deux autres n'en font apparaître que deux.

Seules f2''' et f3''' ont donc une contribution notable à la description de la molécule.

On prévoit donc que cette molécule possède une liaison NN terminale **plus courte** que la liaison NN interne.