

Mouvement d'un doublet d'électrons

La description microscopique des transformations chimiques nécessite l'utilisation de modèles permettant de représenter les doublets d'électrons et leur mouvement

Étude de documents

Le modèle de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique les atomes usuels vérifient la règle du duet ou de l'octet en s'entourant d'un ou de quatre doublets d'électrons.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants autour de cet atome est donnée dans le tableau suivant :

Atome	H	C	N	O	Cl
Nombre de doublets liants	1	4	3	2	1
Nombre de doublets non liants	0	0	1	2	3

Fig.1 Nombre de doublets de quelques atomes usuels

Lorsque l'atome porte une charge, la répartition est différente :

- un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par \ominus (Fig. 2 a) ;
- un atome qui perd un doublet non liant et gagne un doublet liant porte une charge entière positive, symbolisée par \oplus (Fig. 2 b) ;
- les atomes C et H peuvent perdre un doublet liant (ils ne vérifient donc plus la règle de l'octet et du duet). Ils portent alors une charge \oplus (Fig. 2 c).

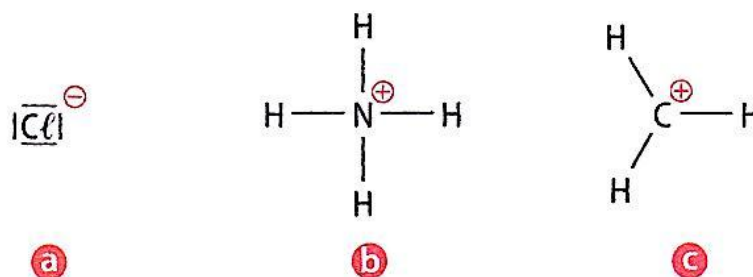


Fig.2 Représentation de Lewis : [a] de l'ion chlorure Cl^- ; [b] de l'ion ammonium NH_4^+ ; [c] de l'ion H_3C^+ .

Le modèle de la flèche courbe

En se basant sur des observations expérimentales, les chimistes élaborent un mécanisme réactionnel qui décrit dans le détail, et à l'échelle moléculaire, le déroulement de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier la nature des liaisons formées et rompues, et l'ordre dans lequel se font ces formations et ces ruptures. Lors de chaque étape, la formation (Fig. 3 a) et/ou la rupture (Fig. 3 b) de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublet(s) d'électrons, représenté par le modèle de la flèche courbe. La flèche courbe part d'un doublet d'électrons liant ou non liant et pointe vers un site déficient en électrons.

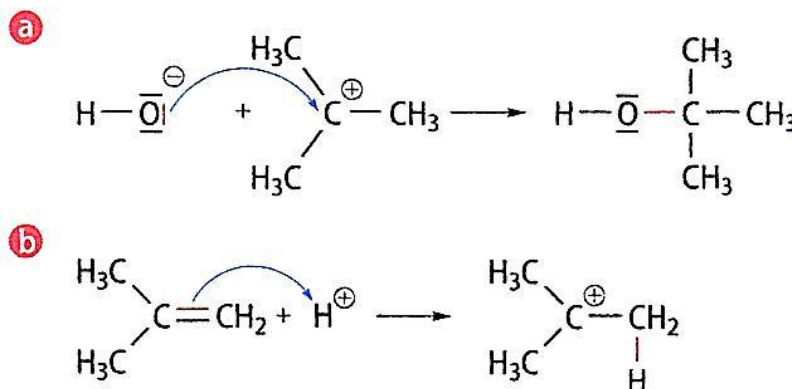


Fig. 3 [a] Formation d'une liaison O—C. [b] Rupture d'une liaison C—C et formation d'une liaison C—H.

L'arrivée d'une flèche sur un atome déclenche souvent le départ d'une autre flèche (Fig. 4).

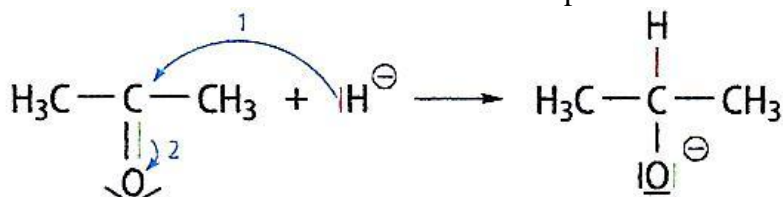


Fig. 4 Étape mettant en jeu deux déplacements de doublets.

Pistes de réflexion

1. Pour chaque représentation de la **figure 2**, justifier la charge portée par les atomes Cl, N et C en faisant le décompte des doublets liants ou non liants entourant ces atomes.
2. Donner la représentation de Lewis des espèces chargées :
 H^+ ; H^- ; HO^- ; $H_3C - CH_2^+$; $H_3C - CO_2^-$; Br^- ; H_3CO^- ; NH_2^- .
3. **a.** En se référant à la **figure 4** de l'activité 1, calculer la différence d'électronégativité entre les deux atomes mis en jeu dans la liaison C=O, puis prévoir sa polarisation.
b. En déduire ce qui, au sein de cette liaison, permet d'expliquer le sens du déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1 de la **figure 4**.
4. **a.** Réécrire l'étape de la **figure 4** en ne représentant que le déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1.
b. Dans l'espèce formée dans ce cas, quelle est la charge portée par l'atome de carbone central ?
c. Cet atome respecte-t-il la règle de l'octet ?
d. En déduire pourquoi l'arrivée de la flèche 1 sur l'atome de carbone déclenche le départ de la flèche 2.

Pour conclure

Quelle peut être la nature initiale (liant ou non liant) du doublet d'électrons qui se déplace lors d'une étape de formation de liaison ? Lors d'une étape de rupture de liaison ?

Étude de quelques réactions en chimie organique

I. ASPECTS MICROSCOPIQUES DES TRANSFORMATIONS

1. Les liaisons en couleur sont-elles polarisées ?
2. Identifier, par deux couleurs différentes, les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons.
3. Relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur afin d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons.

Données

Atome	C	N	O	Cl	Br	I
Electronégativité (Echelle de Pauling)	2,5	3,0	3,5	3,2	3,0	2,7

II. ASPECTS MACROSCOPIQUES DES TRANSFORMATIONS

1. En examinant la nature des produits et réactifs (**page 4**), identifier la catégorie de réactions.
En chimie organique, on peut classer les réactions en 3 grandes catégories.
 - Les réactions de substitution.
 - Les réactions d'élimination.
 - Les réactions d'addition.

2. Réinvestir ses connaissances

- Dessiner le produit de la réaction C en utilisant la représentation de Cram. Cette molécule est-elle chirale ?
- Donner le nom de cette molécule et entourer le groupe caractéristique présent.
- Les réactions A et E correspondent-elles à des modifications de groupes caractéristiques ou de chaîne. Justifier.

3. Aller plus loin !

- Ecrire la réaction D en écriture topologique.
- D'après-vous quels sont les groupes caractéristiques présents ? Entourez-les.

Exemples de mouvements dans un champ uniforme

1. Le champ de pesanteur \vec{g}

Définitions

Le champ de pesanteur est représenté par un vecteur \vec{g} , verticale vers le bas. La valeur de \vec{g} dépend de l'altitude et de l'astre considéré.

On appelle chute libre un mouvement dans lequel le système n'est soumis qu'à son poids.

1.1. Chute libre verticale.

Une bille de masse $m = 10$ g est lâchée sans vitesse initiale d'une hauteur $h = 10$ m.

1.1.1. Définir le système.

1.1.2. Préciser le référentiel d'étude.

1.1.3. Choisir un repère.

1.1.4. Préciser les forces s'exerçant sur le système.

1.1.5. Faire le schéma de la situation en représentant les forces, puis la position dans l'état initial.

1.1.6. Comparer les directions des forces et de la vitesse initiale.

1.1.7. A l'aide du PFD, déterminer les coordonnées de l'accélération.

1.1.8. En déduire les coordonnées de la vitesse. Il faudra déterminer les coordonnées de la vitesse initiale.

1.1.9. En déduire les coordonnées du système. Il faudra déterminer les coordonnées de la position initiale du système.

1.1.10. En déduire la durée de la chute

1.1.11. Déterminer sa vitesse à l'instant de l'impact.

1.2. Chute libre parabolique.

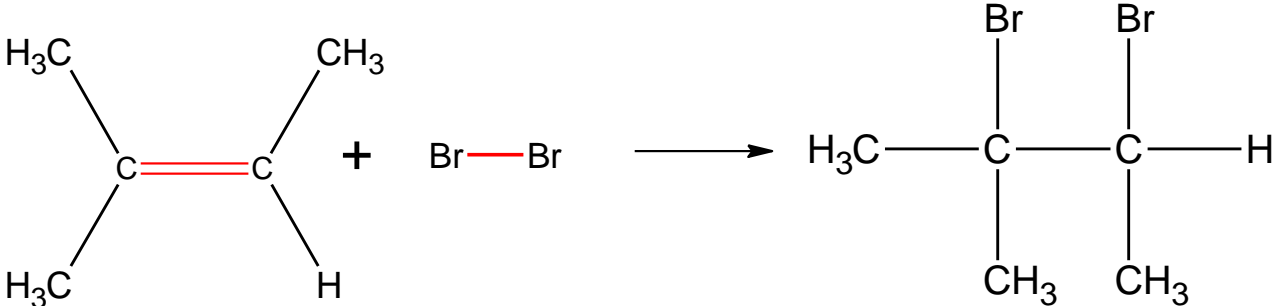
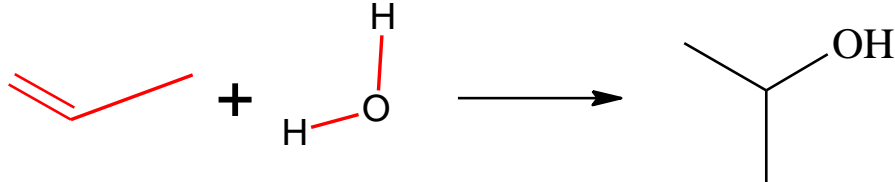

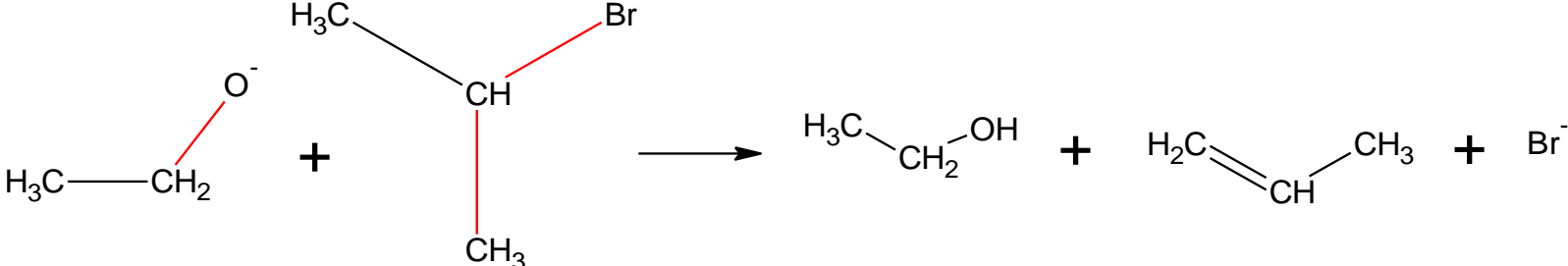
D'un point A de Oy situé à 2,00 m du sol, un basketteur, sans adversaire, lance le ballon, avec une vitesse V_0 contenue dans le plan xOy. Sa direction fait un angle $\alpha = 45^\circ$ avec le plan horizontal.

Données

$V_0 = 9,2$ m.s⁻¹ ; masse du ballon = 700 g ; Accélération de pesanteur : $g = 10$ m.s⁻².

1.2.1. Définir le système.

1.2.2. Préciser le référentiel d'étude.

		Catégorie de la réaction
A.	$\text{I}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{I}$	
B.		
C.		
D.		
E.		

- 1.2.3. Choisir un repère.
- 1.2.4. Préciser les forces s'exerçant sur le système.
- 1.2.5. Faire le schéma de la situation en représentant les forces, puis la position et la vitesse dans l'état initial.
- 1.2.6. Comparer les directions des forces et de la vitesse initiale.
- 1.2.7. A l'aide du PFD, déterminer les coordonnées de l'accélération.
- 1.2.8. En déduire les coordonnées de la vitesse. Il faudra déterminer les coordonnées de la vitesse initiale.
- 1.2.9. En déduire les coordonnées du système. Il faudra déterminer les coordonnées de la position initiale du système.
- 1.2.10. En déduire l'équation de la trajectoire. Quelle est la nature de la trajectoire.

2. Le champ électrique \vec{E}

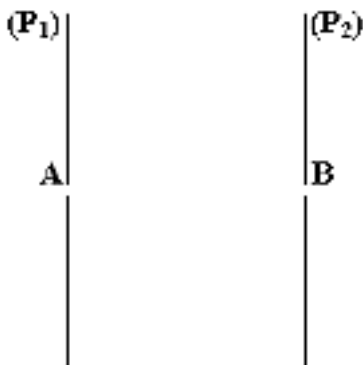
Définition

Le champ électrique est une grandeur régnant dans une portion de l'espace. Il exerce une force sur les particules chargées. Il se note \vec{E} et s'exprime en $V.m^{-1}$.

2.1. Mouvement rectiligne

Un champ électrique uniforme \vec{E} règne entre les deux plaques **A** et **B** distante de « **d** ». Un électron de charge électrique $q = -e$ pénètre en **A** avec une vitesse initiale V_0 horizontale vers la droite.

2.1.1. Définir le système.



2.1.2. Préciser le référentiel d'étude.

2.1.3. Préciser les forces s'exerçant sur le système.

2.1.4. Représenter un repère cartésien.

2.1.5. Représenter les forces sur un schéma. Préciser le sens de \vec{E} pour que l'électron soit accéléré entre **A** et **B**.

2.1.6. A l'aide du PFD, déterminer les coordonnées de l'accélération.

2.1.7. En déduire les coordonnées de la vitesse. Il faudra déterminer les coordonnées de la vitesse initiale.

2.1.8. En déduire les coordonnées du système. Il faudra déterminer les coordonnées de la position initiale du système.

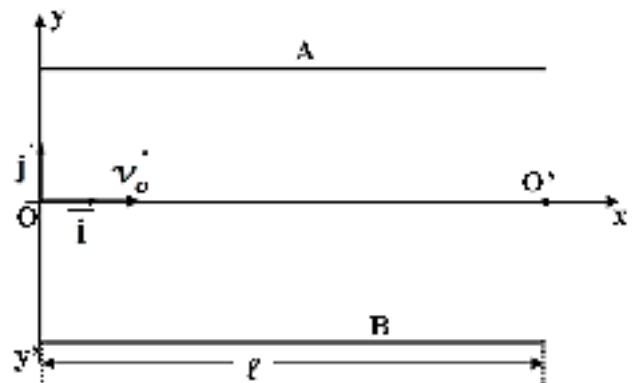
2.1.9. Déterminer l'instant où l'électron passe par le trou de **B**.

2.1.10. En déduire la vitesse de l'électron au point **B**.

Données $V_0 = 1,0 \text{ m.s}^{-1}$; $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$; $d = 5,0 \text{ m}$.

2.2. Mouvement parabolique

Un faisceau de protons homocinétique horizontal de vitesse $V_0 = 6.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pénètre en **O**, origine du repère (O, \vec{i}, \vec{j}) , entre les armatures horizontales **A** et **B**. Les armatures sont de longueur $l = 10 \text{ cm}$ et distantes l'une de l'autre de $d = 8 \text{ cm}$. On établit entre **A** et **B**, un champ électrique $\vec{E} = -E.\vec{j}$ avec $E = 25000 \text{ V.m}^{-1}$.



2.2.1. Définir le système.

2.2.2. Préciser le référentiel d'étude.

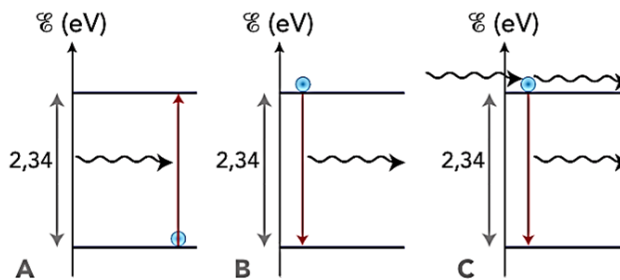
2.2.3. Préciser les forces s'exerçant sur le système.

2.2.4. Représenter les forces sur un schéma.

- 2.2.5. Comparer les directions des forces et de la vitesse initiale.
- 2.2.6. A l'aide du PFD, déterminer les coordonnées de l'accélération.
- 2.2.7. En déduire les coordonnées de la vitesse. Il faudra déterminer les coordonnées de la vitesse initiale.
- 2.2.8. En déduire les coordonnées du système. Il faudra déterminer les coordonnées de la position initiale du système.
- 2.2.9. En déduire l'équation de la trajectoire. Quelle est la nature de la trajectoire.

Exercice 18 p 392 Absorption ou émission

On a représenté trois transitions électroniques :



1. Quel(s) schéma(s) représente(nt)
 - a. une absorption ?
 - b. une émission stimulée ?
 - c. une émission spontanée ?
2. Dans le cas de l'émission stimulée, calculer la longueur d'onde du photon incident.
3. Quelles sont les caractéristiques du photon émis par émission stimulée ?

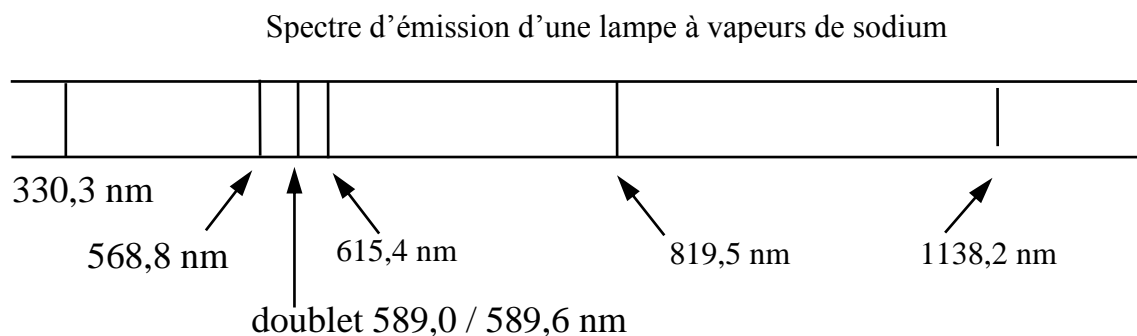
Données : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Lampe à vapeurs de sodium (4 points)

On utilise les lampes à vapeur de sodium pour éclairer des tunnels routiers. Ces lampes contiennent de la vapeur de sodium à très faible pression. Cette vapeur est excitée par un faisceau d'électrons qui traverse le tube. Les atomes de sodium absorbent l'énergie des électrons. L'énergie est restituée lors du retour à l'état fondamental sous forme de radiations lumineuses. Les lampes à vapeur de sodium émettent surtout de la lumière jaune.

Données : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
 $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
 $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

1. L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium révèle la présence de raies de longueur d'onde λ bien définie.



- 1.1. Quelles sont les longueurs d'onde des raies appartenant au domaine du visible, au domaine des ultraviolets, au domaine de l'infrarouge ?
- 1.2. S'agit-il d'une lumière polychromatique ou monochromatique ? Justifier votre réponse.
- 1.3. Quelle est la valeur de la fréquence ν de la raie de longueur d'onde $\lambda = 589,0$ nm ?
- 1.4. Parmi les données présentées en début de l'exercice, que représentent les grandeurs h et e ?

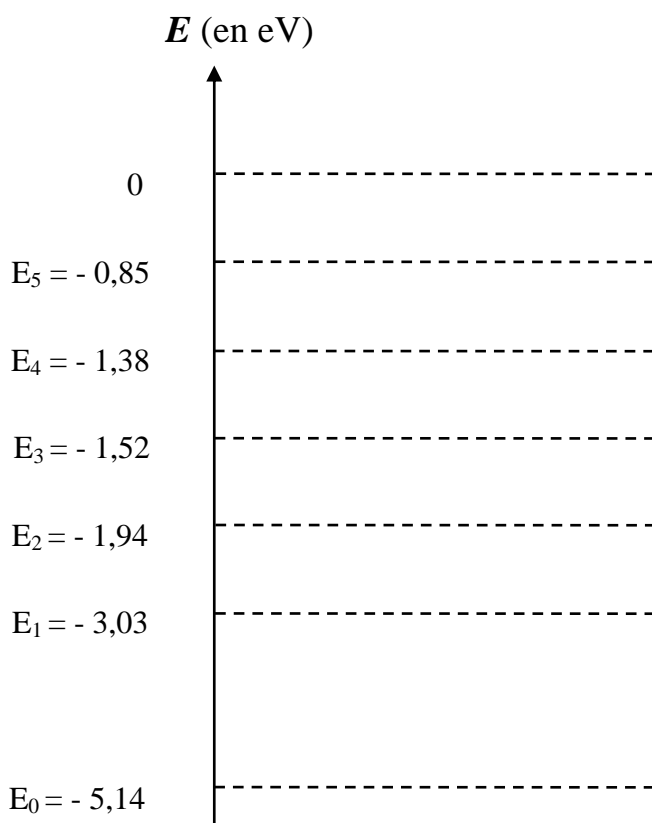
2. On donne en annexe à remettre avec la copie le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium.

- 2.1. Indiquer sur le diagramme **en annexe à rendre avec la copie**, l'état fondamental et les états excités.
- 2.2. En quoi ce diagramme en annexe permet-il de justifier la discontinuité du spectre d'émission d'une lampe à vapeurs de sodium ?
- 2.3. On considère la raie jaune du doublet du sodium de longueur d'onde $\lambda = 589,0$ nm.
 - 2.3.1. Calculer l'énergie ΔE (en eV) qui correspond à l'émission de cette radiation. (On donnera le résultat avec le nombre de chiffres significatifs adapté aux données).
 - 2.3.2. Sans justifier, indiquer par une flèche notée 1 sur le diagramme des niveaux d'énergie en annexe la transition correspondante.

3. L'atome de sodium, considéré maintenant à l'état E_1 , reçoit une radiation lumineuse dont le quantum d'énergie $\Delta E'$ a pour valeur 1,09 eV.

- 3.1. Cette radiation lumineuse peut-elle interagir avec l'atome de sodium à l'état E_1 ? Justifier.
- 3.2. Représenter sur le diagramme la transition correspondante par une flèche notée 2. La raie associée à cette transition est-elle une raie d'émission ou une raie d'absorption ? Justifier votre réponse.

Diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium



ANNEXE
(à rendre avec la copie)

Le microscope électronique

Pour mieux comprendre le monde, les scientifiques doivent pouvoir l'observer à différentes échelles. L'invention au XX^e siècle d'un nouveau type de microscope a permis de repousser les limites de l'observation de l'infiniment petit. Sur quels principes repose la microscopie électronique ?

Document 1 : Le microscope électronique à transmission

On situe l'apparition du microscope optique au XVII^e siècle. Le Néerlandais Antonie VAN LEEUWENHOEK (1632-1723) en fabrique plusieurs centaines et réalise des observations détaillées d'insectes et même de bactéries. Un de ses microscopes encore en état de nos jours aurait permis de distinguer des détails d'un micromètre de longueur.

Au milieu du XIX^e siècle, les physiciens sont confrontés à la limite du microscope optique : son pouvoir de résolution.

Pouvoir de résolution

C'est la capacité d'un instrument d'optique à obtenir deux images séparées de deux points distincts de l'objet observé. Ce pouvoir de résolution est limité par le phénomène de diffraction de la lumière par l'ouverture circulaire du dispositif optique.

Théoriquement, deux points séparés d'une distance inférieure à la longueur d'onde de la lumière qui les éclaire ne peuvent pas être distingués.

En 1931, deux ingénieurs allemands, Max KNOLL (1897-1969) et Ernst RUSKA (1906-1988), construisent le premier microscope électronique. La lumière est remplacée par un faisceau d'électrons et les lentilles par des bobines qui, traversées par un courant électrique, créent un champ magnétique.

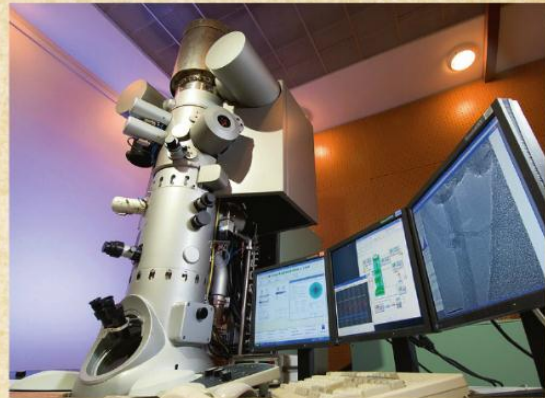
Cinq ans auparavant, le physicien français Louis DE BROGLIE a attribué à des particules de matière

une longueur d'onde λ telle que $\lambda = \frac{h}{p}$ avec p la valeur

de la quantité de mouvement de la particule et h la constante de Planck. Pour des vitesses de valeurs très inférieures à celle de la lumière dans le vide, la valeur de la quantité de mouvement s'exprime par $p = m \cdot v$.

La longueur d'onde associée aux électrons utilisés dans les microscopes électroniques est inférieure au nanomètre. Le pouvoir de résolution est donc nettement meilleur que celui d'un microscope optique. En accélérant les électrons, on améliore le pouvoir de résolution.

Dans un microscope électronique en transmission (MET), le faisceau d'électrons traverse l'objet étudié. Cela a pour contrainte de n'étudier qu'une fine coupe de cet objet. Le pouvoir de résolution est de 0,2 nm pour les meilleurs modèles.



Microscope électronique à transmission.

Document 2 : La dualité



La dualité

Lors d'une de ses conférences, C. COHEN-TANNOUJ, physicien français, prix Nobel de physique en 1997 à la suite de ses travaux sur « le développement de méthodes pour refroidir et piéger des atomes avec des faisceaux laser », a présenté les éléments de la diapositive ci-contre.

Claude COHEN-TANNOUJ.

Ordre de grandeur pour un électron

À un électron accéléré par un potentiel de 10 keV*, on associe une onde de matière de longueur d'onde $\lambda = 1,2 \times 10^{-11}$ m.

Pour un atome

La masse M d'un atome est beaucoup plus élevée.

Pour que $\lambda = \frac{h}{M \cdot v}$ reste appréciable,

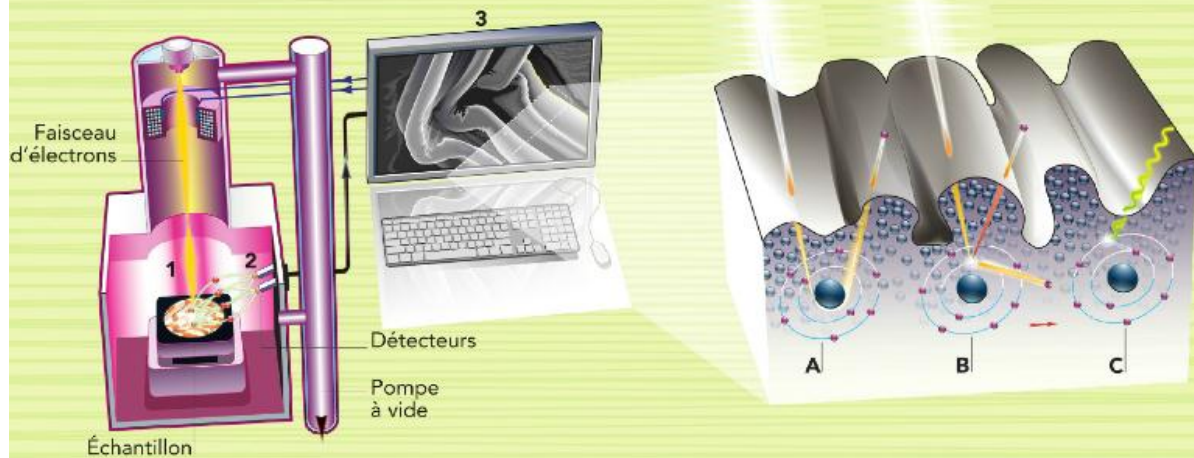
il faut que l'atome ait une vitesse v très faible.

Le comportement ondulatoire des atomes n'est donc visible qu'à très basse température.

* Cet électron possède alors une énergie cinétique égale à 10 keV.

Le microscope électronique à balayage

En exploitant les interactions des électrons avec la matière, le microscope électronique à balayage (MEB) peut restituer une vision directe de la surface d'un objet avec une résolution nanométrique. Il s'agit de balayer cette surface avec un flux focalisé d'électrons et de détecter les particules émises lors de cette interaction.



1. Balayage électronique

L'objet à étudier (mesurant du micron au centimètre) est placé sous vide dans la chambre du microscope. Le canon à électrons et le système d'optique électronique du MEB produisent un faisceau d'électrons primaire qui bombarde point par point la surface de l'objet. L'interaction des électrons avec les atomes rencontrés induit principalement trois types de particules : l'électron rétrodiffusé, l'électron secondaire et le rayon X.

2. Détection des interactions

Les particules émises dans la proche surface de l'objet sont analysées par des détecteurs du MEB. Elles permettent de former différents types d'images : les électrons rétrodiffusés et les rayons X renseignent sur la nature chimique des atomes rencontrés, les électrons secondaires donnent des images en relief permettant de caractériser la morphologie de la surface (topographie).

3. Formation de l'image

Les images résultent du balayage point par point de l'objet et de la détection synchronisée des particules réémises. Plus la zone balayée est petite, plus sa représentation est grossie, jusqu'à un million de fois. En pratique, ce grandissement maximum est limité par la résolution du MEB (environ 1 nm). Un intérêt du MEB est la très grande profondeur de champ, liée à la faible convergence du faisceau d'électrons, qui permet d'obtenir une image nette, même lorsque l'objet présente un relief important.

A. Électron rétrodiffusé

Il s'agit d'un électron du faisceau primaire qui, après avoir interagi avec le champ électrique du noyau d'un atome, change de direction. En fonction de cette nouvelle direction, il peut ressortir de l'objet.

B. Électron secondaire

Il s'agit d'un électron « arraché » à l'orbite d'un atome par un électron primaire. Cet atome devient ionisé et l'électron arraché de faible énergie, peut ressortir s'il provient de la proche surface de l'objet.

C. Rayon X

Il s'agit d'un photon de haute énergie, libéré lors du retour à l'état stable de l'atome ionisé.

D'après « Le microscope électronique à balayage », Défis du CEA, n° 144,

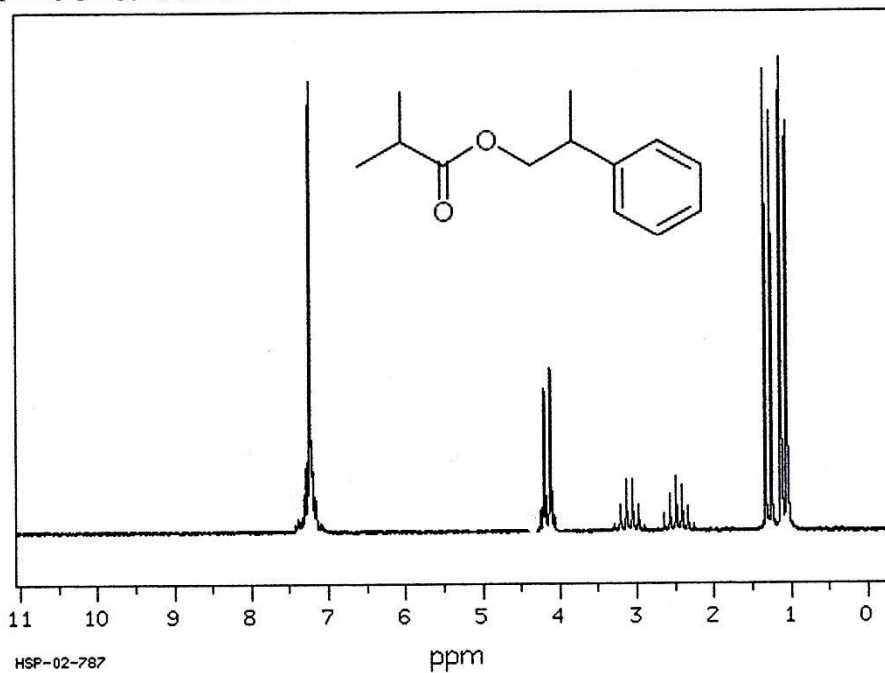
1. Quel phénomène physique limite la résolution ?
2. Pourquoi le pouvoir de résolution d'un microscope électronique est-il meilleur que celui d'un microscope optique ? Justifier.
3. Retrouver par le calcul la longueur d'onde évoquée par C. Cohen-Tannoudji sachant que $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$ et que la masse d'un électron est $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$.
4. Comparer les avantages et les inconvénients d'un microscope électronique à balayage à ceux d'un microscope électronique à transmission.
- 5.a. Sur quels comportements des électrons et des rayons X le schéma illustrant les interactions électron-matière insiste-t-il ?
 b. Le terme d'« orbite » est-il approprié pour le mouvement d'un électron dans un atome ?
6. Comment le comportement ondulatoire des atomes peut-il être mis en évidence ? Quelles conditions, sur la longueur d'onde de l'onde associée à des atomes et sur la valeur de leur vitesse, cela entraîne-t-il ?
7. Quelle grandeur permet d'affirmer qu'à l'échelle macroscopique le comportement ondulatoire de la matière n'est pas perceptible ?

Entrainement à la RMN

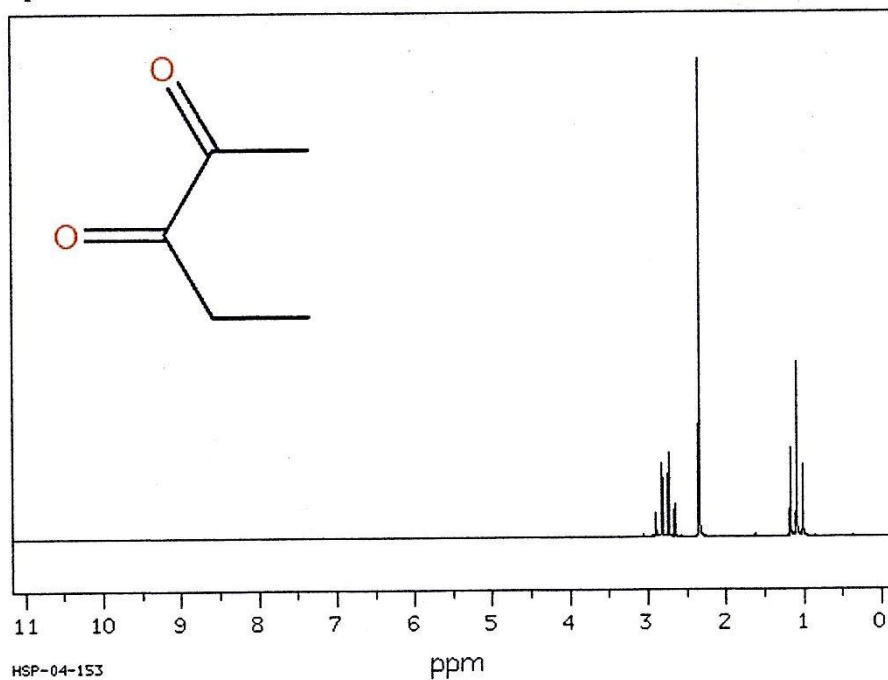
Pour chaque molécule :

1. Préciser le nom de la fonction caractéristique si vous la connaissez.
2. Réécrire la molécule en formule semi-développée afin de faire apparaître tous les hydrogènes.
3. Comparer le nombre de groupements aux nombres de groupements de pics. Est-ce cohérent ?
4. Pour chaque groupement, prévoir le signal RMN : intégration, multiplicité et δ .
5. Faire le lien avec les spectres RMN en reliant les pics à un groupement de H équivalent.

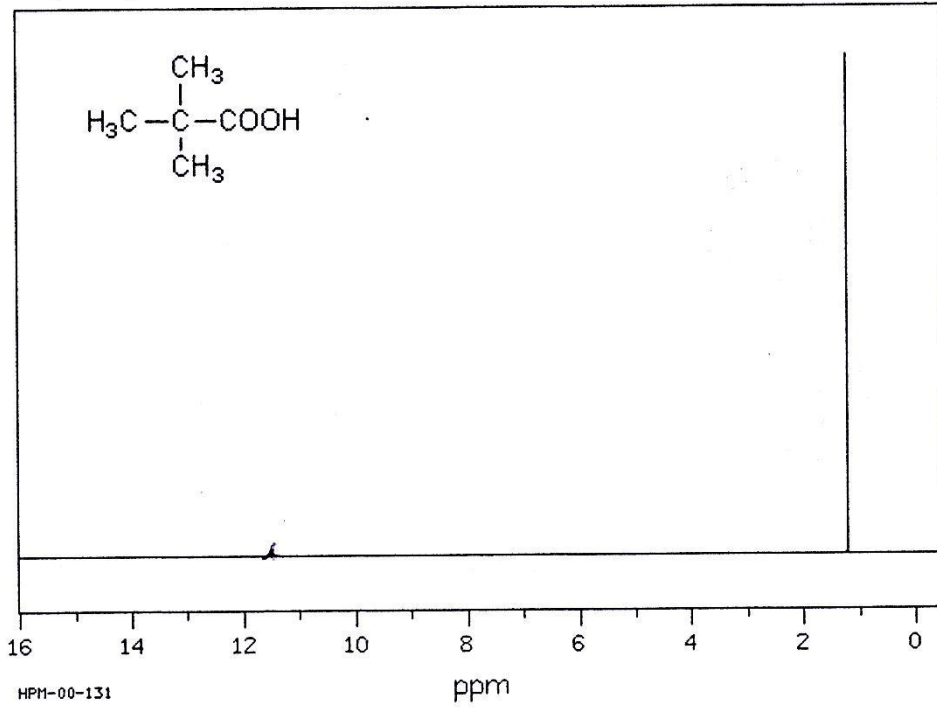
2 phénylpropylisobutyrate.



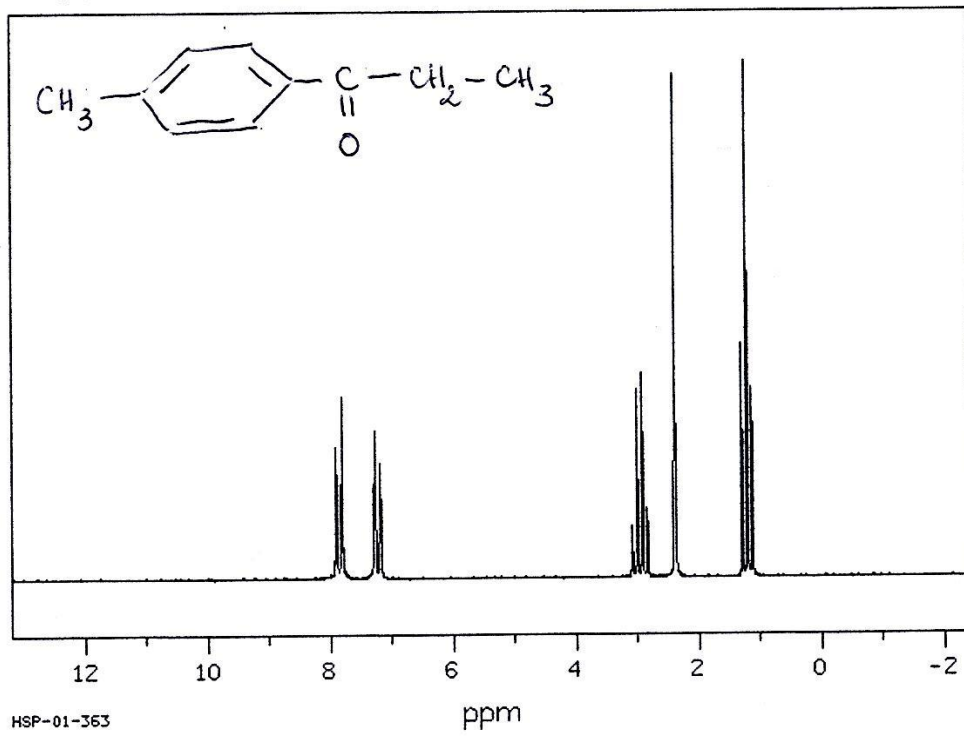
2,3-pentanedione.



Acide pivalique.



4-méthylpropiophénone.



4-méthoxyacetanilide.

