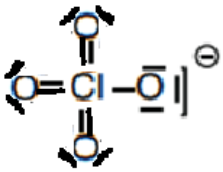
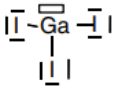
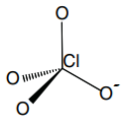
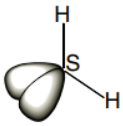
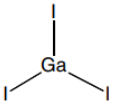
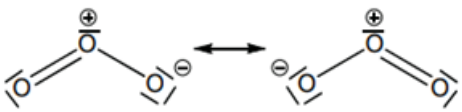
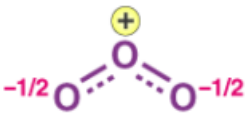
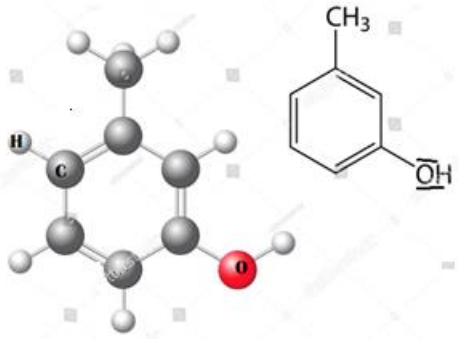
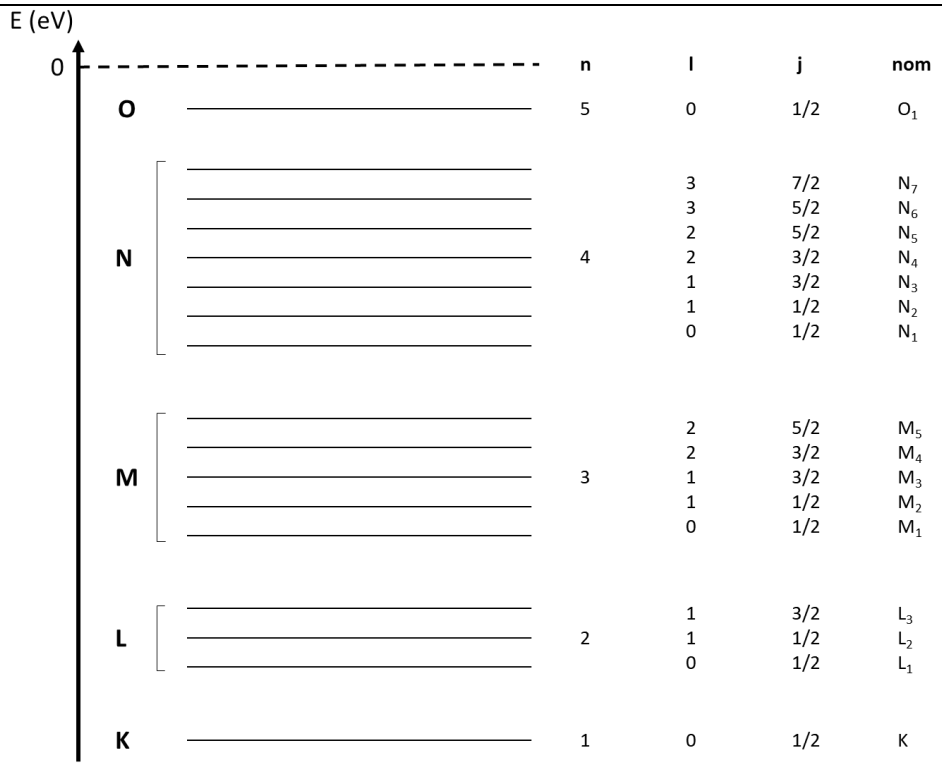
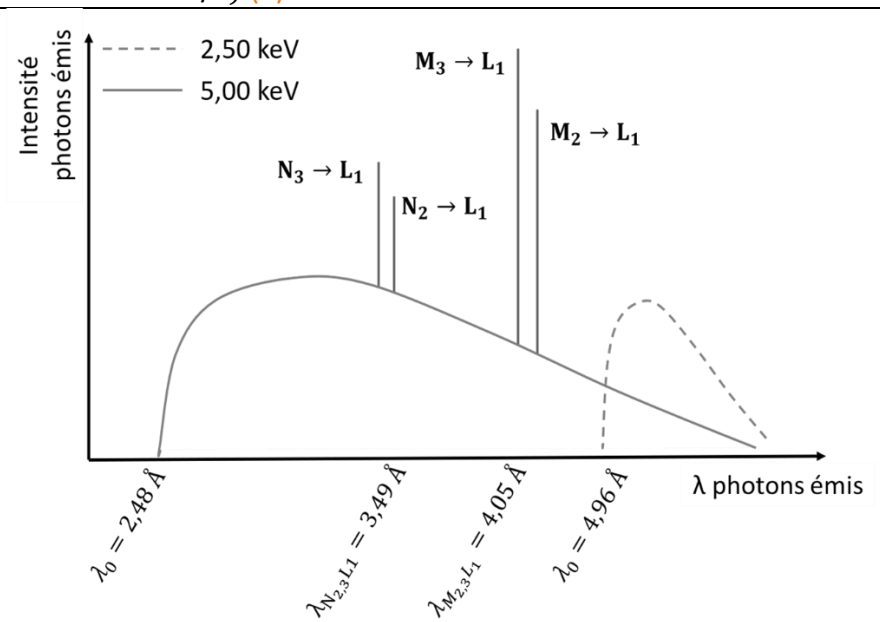
Correction EFS chimie 1A du vendredi 3 février 2023 - sur 60 points

Partie I					**18**
1.					**8,75**
	ClO_4^-	***H_2S***	***GaI_3***		
	Cl $3s^2 3p^5$ *O $2s^2 2p^4$*	*H $1s^1$* *S $3s^2\ 3p^4$*	*Ga $4s^2 4p^1$* *I $5s^2 5p^5$*	*6*0,25*	
			 Lacune électronique sur Ga *Indication lacune non obligatoire*	*3*0,5*	
	AX_4	AX_2E_2	AX_3	*3*0,25*	
	 109,5°	 <109,5°	 120°	*3*0,5* *3*0,25*	
		Non *($\Delta\chi$=0,4)*	*Non* *($\Delta\chi$=0,9 mais $\sum \vec{\mu} = 0$)*	*2*0,25*	
	Justifications : Représentation de Lewis : Règle de l'octet, charges formelles…0,75 *Justification angles < 109.5 pour H_2S 0,5* *Moment dipolaire si différence d'électronégativité **> 0,4**, résultante des moments2*0,5*				
2.a.	La représentation de Lewis permet de proposer **2 formules mésomères** de la molécule d'ozone et **l'hybride de résonnance** ci-après :   *3*0,25* La formule VSEPR est **AX2E**, avec une géométrie autour de l'atome central dite « **coudée en V** » avec un angle **O-O-O < 120°** *3*0,25*				**1,5**
2.b.	La résonance entre les deux formes mésomères explique que les liaisons O–O sont de **longueurs égales, intermédiaires** (1,28 Å) entre la longueur d'une simple liaison O–O dans H–O–O–H (1,47 Å) et celle d'une double liaison O=O (1,21 Å).				**0,75**
2.c.	Nombre d'oxydation de l'oxygène : F_2O_2 (**+I**), OF_2 (**+II**) et H_2O_2 (**-I**) 3 x 0.5 *Avec réponses justifiées par électronégativité des atomes ou schémas de Lewis*				**1,5**

3.a.	 a. *0,5*	**0,5**
3.b.	1 : sp^3 ; 2 : sp^2 et 3 : sp^2 *3*0,25* *C3-C4 :* **liaison simple** (1σ) formée par **recouvrement axial** d'orbitales hybridées sp^2 des C**, plus longue** que liaison C4-C5 qui est une **double liaison** (**1σ** et **1Π**), formée donc en plus par **recouvrement latéral** de type Π des orbitales non hybridées type pz des C. *5*0,25* Une conjugaison/mésomérie par délocalisation des électrons Π sur l'ensemble du cycle donne des liaisons C-C de même longueur.	**2**
3.c.	La libre rotation est autorisée *0,25* Car pure liaison sigma *0,25*	**0,5**
3.d.	0 -II *2*0,25* $O_{2(aq)} + 4H^+_{aq} + 4\,e^- \rightleftarrows 2H_2O$ *0,5* forme oxydée forme réduite *2*0,25*	**1,5**
3.e.	$2\,CH_3{-}C_6H_4{-}OH + 17\,O_{2(aq)} \rightarrow 14\,CO_{2(g)} + 8\,H_2O$ *0,5* La réduction correspond à la demi-réaction indiquée dans la question d. (ΔNO ↓) et l'oxydation est indiquée dans l'énoncé *2*0,25*	**1**

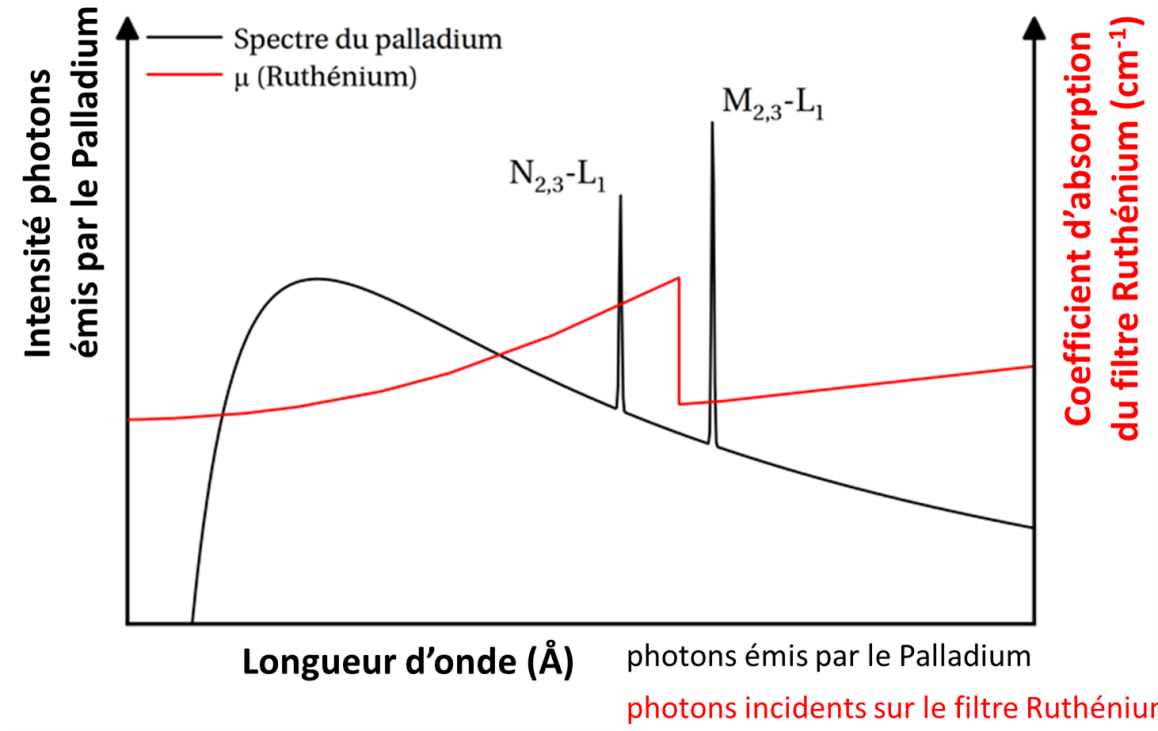
Partie II - Exercice II : Spectre d'émission RX du Palladium		**20**
1.	$_{46}Pd$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^8\ 5s^2$ (0,5 ou 0 si pas dans le bon ordre)	**0,5**
2.	 2 points pour le diagramme avec nombres quantiques (enlever 0,25 si axe non légendé ou oubli niveau infini, enlever 0,25 par oubli ou erreur sur un niveau) 4 transitions possibles vers le niveau L_1 : $N_3 \rightarrow L_1$, $N_2 \rightarrow L_1$, $M_3 \rightarrow L_1$ et $M_2 \rightarrow L_1$ (4x0,25) *(Il existe également les transitions L_2 vers L_1 et L_3 vers L_1, mais ne pas les considérer)*	**3**
3.	Transitions possibles du niveau O vers le niveau L : $O_1 \rightarrow L_3$ et $O_1 \rightarrow L_2$ (0,25) Si aucune transition n'est observée entre le sous-niveau O_1 et le niveau L, alors cela indique que l'orbitale 5s n'est pas occupée (0,25) La structure électronique de Palladium est donc : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}$ (0,5)	**1**
4.	Afin d'observer l'ensemble des raies de la série L, il faut que les électrons incidents aient une énergie cinétique suffisante pour arracher un électron du sous-niveau L_1 (0,5) L'énergie nécessaire pour arracher un électron du sous-niveau L_1 est telle que : $E_{cin} \geq \Delta E_{L_1 \rightarrow \infty}(\mathrm{Pd}) = E_\infty - E_{L_1}(\mathrm{Pd}) = -E_{L_1}(Pd)$ (1) En utilisant la loi de Moseley avec les données du tableau : $\frac{\sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Pd})}-\sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Ru})}}{Z(\mathrm{Pd})-Z(\mathrm{Ru})} = \frac{\sqrt{-E_{L_1}(Ru)}-\sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Mo})}}{Z(Ru)-Z(\mathrm{Mo})}$ (1) $E_{L_1}(\mathrm{Pd}) = -\left(\frac{Z(\mathrm{Pd})-Z(\mathrm{Ru})}{Z(\mathrm{Ru})-Z(\mathrm{Mo})} \times \left(\sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Ru})} - \sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Mo})}\right) + \sqrt{-E_{L_1}(\mathrm{Ru})}\right)^2$ $\Rightarrow E_{L_1}(\mathrm{Pd}) = -3603\ \mathrm{eV}$ (1 ou 0,5 si expression juste mais A.N. fausse ou si utilisation éléments autres que Y, Mo, Ru)	**4**

	L'énergie cinétique minimale des électrons incidents nécessaire pour arracher les électrons du niveau L_1 est donc de 3603 eV. Avec $E_{cin\ mini}^{e^- incident}(en\ J) = e\ U$ ou $E_{cin\ mini}^{e^- incident}(en\ eV) = U$. Soit une tension d'accélération minimale de 3 603 V (0,5)	
5.	D'après la question 2, en regroupant sous forme $N_{2,3}$ et $M_{2,3}$, deux transitions sont possibles vers le niveau L_1 : $N_{2,3}\rightarrow L_1$ et $M_{2,3}\rightarrow L_1$ (0,25) Sachant que $0 > E_{N_{2,3}} > E_{M_{2,3}} > E_{L_1}$, alors $\Delta E_{N_{2,3}\rightarrow L_1} = E_{L_1} - E_{N_{2,3}} < \Delta E_{M_{2,3}\rightarrow L_1} < 0$. L'énergie des photons (>0) émis par la transition $N_{2,3}\rightarrow L_1$ est donc supérieure à l'énergie des photons émis par la transition $M_{2,3}\rightarrow L_1$ ($E_{N_{2,3}\rightarrow L_1}^{photon} > E_{M_{2,3}\rightarrow L_1}^{photon} > 0$). On a donc $\lambda_{N_{2,3}\rightarrow L_1} < \lambda_{M_{2,3}\rightarrow L_1}$ (0,5) On a donc $\lambda_{N_{2,3}\rightarrow L_1} = 3{,}49$ Å et $\lambda_{M_{2,3}\rightarrow L_1} = 4{,}05$ Å (0,25) Soit $E_{N_{2,3}} = E_{L_1} - \Delta E_{N_{2,3}\rightarrow L_1} = E_{L_1} + E_{N_{2,3}\rightarrow L_1}^{photon} = E_{L_1} + \frac{hc}{e\lambda_{N_{2,3}\rightarrow L_1}} = -50{,}4$ eV (ou -50,0 eV avec E = 12400/λ) (1) Et $E_{M_{2,3}} = E_{L_1} - \Delta E_{M_{2,3}\rightarrow L_1} = E_{L_1} + E_{M_{2,3}\rightarrow L_1}^{photon} = E_{L_1} + \frac{hc}{e\lambda_{M_{2,3}\rightarrow L_1}} = -542$ eV (ou -541 eV avec E = 12400/λ) (1)	**3**
6.	 1 point pour la figure (-0,25 par erreur). Ne pas pénaliser si les élèves représentent les deux pics correspondant aux doublets $N_{2,3}$-L_1 et $M_{2,3}$-L_1. - Pour le spectre à 2,50 keV : l'énergie des électrons incidents n'est pas suffisante pour arracher un électron du sous-niveau L_1 → on n'observe donc pas les transitions $N_{2,3}$-L_1 ni $M_{2,3}$-L_1 (0,5) L'énergie des photons émis est inférieure ou égale à l'énergie cinétique des électrons incidents $E_{photons} \leq E_{cin}$ (0,5) La longueur d'onde limite du fond continu est telle que $E_{photons} = \frac{hc}{e\lambda_0} = E_{cin}$ Soit $\lambda_0 = \frac{hc}{eE_{cin}} = 4{,}96$ Å (0,5) - Pour le spectre à 5,00 keV : l'énergie des électrons incidents est suffisante pour arracher un électron du sous-niveau L_1 → on observe les transitions $N_{2,3}$-L_1 et $M_{2,3}$-L_1 aux longueurs d'onde déterminées en question 5 (0,5) De la même manière que précédemment, la longueur d'onde du fond continu est telle que $\lambda_0 =$	**3,5**

$\frac{hc}{eE_{cin}} = 2{,}48$ Å (0,5)

Remarque : compter tous les points de cette question si mauvaise valeur E_{L1} à la question 4 mais raisonnement cohérent pour les spectres.

7. **2**



1 pour le schéma (en longueur d'onde ou en énergie) faisant apparaître le spectre du palladium avec les deux raies considérées et l'évolution du coefficient d'absorption du Ruthénium.

Afin qu'un élément puisse être utiliser pour filtrer les raies $N_{2,3}$-L_1 et $M_{2,3}$-L_1 du Palladium, il faut que l'énergie de l'un de ses niveaux soient compris entre $E_{N2,3\text{-}L1}$ et $E_{M2,3\text{-}L1}$ de telle sorte que la raie $N_{2,3}$-L_1 soit absorbée majoritairement (0,25)

$$E_{N_{2,3}-L_1} = \frac{hc}{e\lambda_{N_{2,3}-L_1}} = 3{,}55 \text{ keV et } E_{M_{2,3}-L_1} = \frac{hc}{e\lambda_{M_{2,3}-L_1}} = 3{,}06 \text{ keV}$$ (0,5)

D'après les données fournies dans le tableau, il apparaît que l'énergie du niveau L_1 du **Ruthénium** est compris entre peut $E_{N2,3\text{-}L1}$ et $E_{M2,3\text{-}L1}$. Il peut donc théoriquement servir à filtrer les raies $N_{2,3}$-L_1 et $M_{2,3}$-L_1 du Palladium (0,25)

Remarque : donner le point si le raisonnement est fait en longueur d'onde.

8. **3**

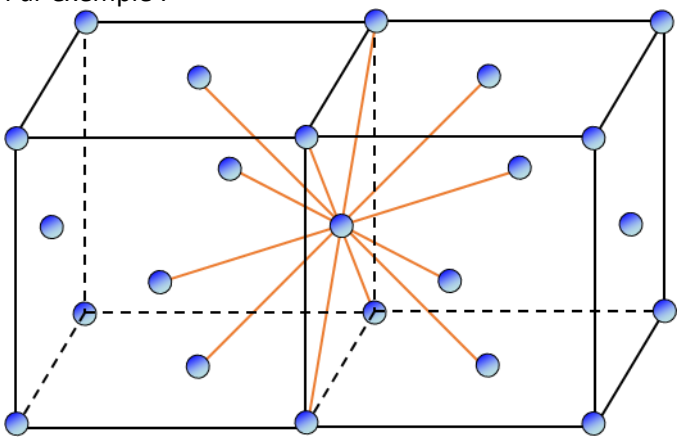
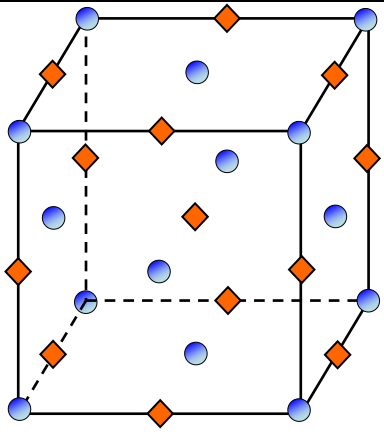
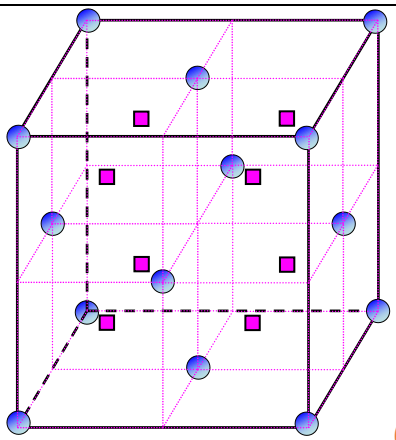
On a $I_{0,1} = \frac{1}{3} I_{0,tot}$ et $I_{0,2} = \frac{2}{3} I_{0,tot}$

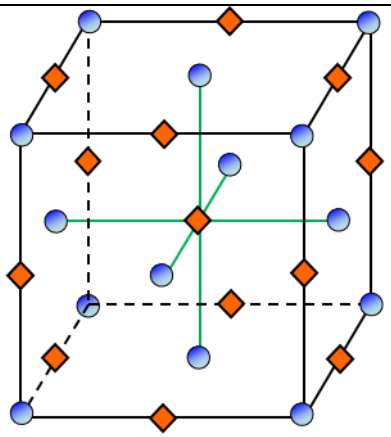
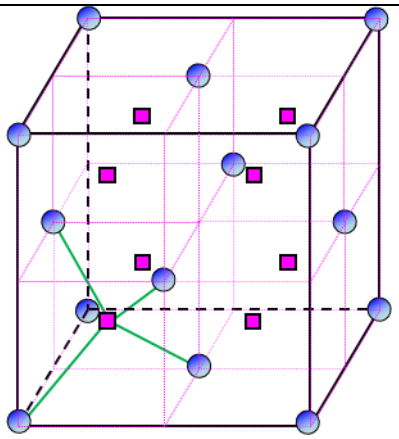
$I_1 = I_{0,1} \exp(-\mu_1 x)$ et $I_2 = I_{0,2} \exp(-\mu_2 x\}$

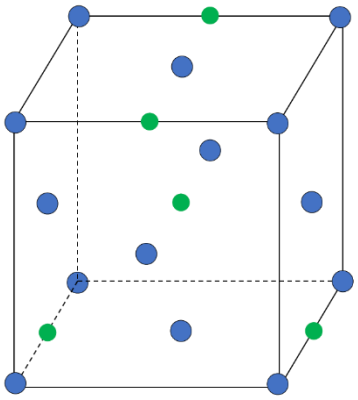
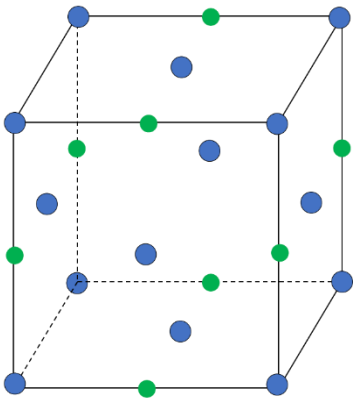
$$\Rightarrow \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_{0,1}}{I_{0,2}} \frac{\exp(-\mu_1 x)}{\exp(-\mu_2 x)} = \frac{1}{2}\exp\big((\mu_2 - \mu_1)x\big) \Rightarrow I_1 = \frac{I_2}{2}\exp\big((\mu_2 - \mu_1)x\big)$$ (1)

$$I_{tot} = I_1 + I_2 = I_2\left(1 + \frac{1}{2}\exp\big((\mu_2 - \mu_1)x\big)\right) \Rightarrow \frac{I_2}{I_{tot}} = \frac{1}{1+\frac{1}{2}\exp\big((\mu_2-\mu_1)x\big)}$$ (1)

Application numérique : $\frac{I_2}{I_{tot}} = 0{,}996$ et $\frac{I_1}{I_{tot}} = 1 - \frac{I_2}{I_{tot}} = 0{,}004$ (1)

Exercice III – Etude cristallographique du palladium : éponge à hydrogène			**22**
1.	La maille est cubique donc a = b = c *(0,25)* et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ *(0,25)* Structure cubique toutes faces centrées : 4 nœuds par maille ($8\ \text{sommets} \times \frac{1}{8} + 6\ \text{centres de faces} \times \frac{1}{2}$). *(0,5)* Le motif est constitué d'un atome, il y a donc 4 atomes de palladium par maille. *(0,5)* $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{a^3} = \frac{N \times M}{N_A \times a^3}$ $a = \left(\frac{N \times M}{N_A \times \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ (1) $a = \left(\frac{4 \times 106{,}42}{6{,}022.10^{23} \times 12{,}02}\right)^{1/3} = 3{,}889.10^{-8}\text{cm soit } 3{,}889\ \text{Å}$ (0,5)		**3**
2.	Par exemple :  ou tout autre schéma cohérent (empilement compact de sphères dans un plan et dessus/dessous par exemple) *(1)*	Coordinence = nombre de plus proches voisins = 12 *(0,5)*	**1,5**
3.	L'empilement est compact, il y a donc tangence des atomes *(0,5)* selon la plus courte distance entre deux nœuds, c'est-à-dire d'un sommet au centre d'une face : $2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ D'où $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{3{,}889 \times \sqrt{2}}{4} = 1{,}375\ \text{Å}$ *(0,5 + 0,5)*		**1,5**
4.	 *(1)*	 *(1)*	**2**
	Sites octaédriques : (½, ½, ½), (0, ½, 0), (½, 0, 0), (0, 0, ½) *(0,5)* Pd : (0,0,0), (½, ½,0), (½, 0, ½), (0, ½, ½) *(0,5)*	Sites tétraédriques : (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4,1/4), (1/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4,1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 3/4) *(1)*	**2**

5.	 *Segments à ajouter à la figure Q 4 (0,25)* Coordinence = 6 *(0,25)*	 *Segments à ajouter à la figure Q 4 (0,25)* Coordinence = 4 *(0,25)*	**1**
6.	L'insertion de l'hydrogène se fait dans les sites interstitiels : les sites octaédriques ou les sites tétraédriques. Les sites octaédriques peuvent accueillir une sphère de rayon max R_O telle que : $R(Pd) + \mathrm{R_O} = \frac{a_\alpha}{2}$ soit $\mathrm{R_O} = \frac{a_\alpha}{2} - \mathrm{R(Pd)}$ *(0,75)* $\mathrm{R_O} = \frac{3{,}89}{2} - 1{,}375 = 0{,}57$ Å *(0,25)* Les sites tétraédriques peuvent accueillir une sphère de rayon max R_T telle que : $R(Pd) + \mathrm{R}_T = \frac{a_\alpha\sqrt{3}}{4}$ soit $\mathrm{R_T} = \frac{a_\alpha\sqrt{3}}{4} - \mathrm{R(Pd)}$ *(0,75)* $\mathrm{R_T} = \frac{3{,}89\times\sqrt{3}}{4} - 1{,}375 = 0{,}31$ Å *(0,25)* Les sites tétraédriques ne peuvent pas accueillir un atome d'hydrogène (R_T < R(H)) *(0,5)*, ni *a fortiori* une molécule H_2 *(0,5)* sans déformation du réseau. Les sites octaédriques peuvent accueillir un atome d'hydrogène (R_O > R(H)) *(0,5)*. En revanche, si on assimile la molécule H_2 à une sphère de rayon 2 R(H), il n'est pas possible de l'insérer sans déformer le réseau *(0,5)*. => l'hydrogène est inséré sous sa forme atomique, dans les sites octaédriques.		**4**
7.	Dans la maille cubique toutes faces centrées, il y a N_O = 4 sites octaédriques par maille : 1 au centre qui lui appartient en propre et 1 au milieu de chaque arête, soit 12 partagés par 4 cubes adjacents *(0,5)*. Par ailleurs, il y a 4 atomes de Pd par maille, soit $N_{Pd} = N_O$ donc si $N_H = 0{,}7\ N_{Pd}$ alors $N_H = 0{,}7\ N_O$ soit 70 % des sites octaédriques occupés en moyenne (N_H $4 \times 0{,}7 = 2{,}8$) *(0,75)*.		**1,25**
8.	$C = \frac{V_{tous\ les\ atomes}}{V_{maille}} = \frac{N_{Pd} \times V_{Pd} + N_H V_H}{a^3}$ (0,25) avec $\mathrm{N_H} = 0{,}7 \times \mathrm{N_{Pd}}$ $= \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \times R_{Pd}^3 + 0{,}7 \times 4 \times \frac{4}{3}\pi \times R_H^3}{a^3}$ $C = \frac{16\pi \times \left(R_{Pd}^3 + 0{,}7 \times R_H^3\right)}{3 \times a^3}$ (0,75) $C = \frac{16\pi \times (1{,}375^3 + 0{,}7 \times 0{,}53^3)}{3 \times 4{,}02^3} = 0{,}697$ (0,5)		**1,5**

9.	$\rho = \frac{m_{Pd} + m_H}{V_{maille}} = \frac{N_{Pd} \times M_{Pd} + N_H \times M_H}{N_A \times a^3}$ (0,5) avec $N_H = 0{,}7 \times N_{Pd}$ $\rho = \frac{4 \times 106{,}42 + 0{,}7 \times 4 \times 1{,}0}{6{,}023.10^{23} \times (4{,}02.10^{-8})^3} = 10{,}95\ g.cm^{-3}$ (0,25) Cette masse volumique est plus faible que la masse volumique du palladium. La masse de la maille est un peu plus élevée du fait de l'insertion d'hydrogène, mais l'augmentation de masse est relativement faible car la masse molaire de l'hydrogène est beaucoup plus faible que celle du palladium *(0,5)* (RMQ : Δm = + 0,66 %). En revanche, l'augmentation du paramètre de maille de la phase β par rapport à celle du palladium implique une augmentation significative du volume de la maille *(0,5)* (RMQ : ΔV = + 10,4 %), ce qui explique la masse volumique plus faible (RMQ : $\Delta\rho$ = - 8,9 %). (Aucun calcul n'est attendu, les valeurs de Δm, ΔV et $\Delta\rho$ sont données à titre indicatif.)	**1,75**
10.	H/P = 0,5. Il y a 4 atomes de Pd par maille, donc 2 atomes d'H par maille *(0,25)*, situés dans des sites octaédriques *(0,25)* : par exemple 1 au centre + occupation de 1/3 des milieux des 12 arêtes, ou bien occupation de 2/3 des milieux des 12 arêtes. *(1 pt, pour toute représentation cohérente, deux exemples possibles ci-dessous ; attribuer le point dès lors que les Pd forment un cF et qu'il y a 2 H par maille et placés dans des sites octaédriques, même si les H ne sont pas répartis au mieux dans le volume).*  $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2\ H/maille$  $8 \times \frac{1}{4} = 2\ H/maille$ *(1 pt pour justification des emplacements proposés pour les H)*	**2,5**