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

Parti		T	T .		18			
1.	CIO <sub>4</sub>	H₂S	Gal₃					
	Cl 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	H 1s <sup>1</sup>	Ga 4s²4p¹	6*0,25				
	O 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	S 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	I5s²5p⁵					
	$O = C   -\overline{Q}  ^{\Theta}$ $AX_4$	H- <b>S</b> I H	II-Ga II  Lacune électronique sur Ga  Indication lacune non obligatoire  AX3	3*0,5 3*0,25	0.75			
	O minumo	S <sub>H</sub>	Ga	3*0,5	8,75			
	109,5°	<109,5°	120°	3*0,25				
		Non	Non	2*0,25				
		(Δχ=0,4)	$(\Delta\chi$ =0,9 mais $\sum \vec{\mu}=0)$					
	Justifications : Représentation de Lewis : Règle de l'octet, charges formelles0,75							
	Justification angles < 109.5 pour H <sub>2</sub> S 0,5  Moment dipolaire si différence d'électronégativité > <b>0,4</b> , résultante des moments2*0,5							
	wioment appointe si dijjerence a electronegativite > 0,4, resultante des moments2 10,5							
2.a.	La représentation de Lewis permet de proposer 2 formules mésomères de la molécule d'ozone et l'hybride de résonnance ci-après :  **Description**  **O,25**  La formule VSEPR est AX2E, avec une géométrie autour de l'atome central dite							
2.b.	« coudée en V » avec un angle O-O-O < 120° 3*0,25							
	La résonance entre les deux formes mésomères explique que les liaisons O–O sont de <b>longueurs égales, intermédiaires</b> (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).							
2.c.	Nombre d'oxydation de l'oxygène : $F_2O_2$ (+I), $OF_2$ (+II) et $H_2O_2$ (-I) $3 \times 0.5$ Avec réponses justifiées par électronégativité des atomes ou schémas de Lewis							

3.a.	a. CH <sub>3</sub>	0,5				
3.b.	$1: sp^3$ ; $2: sp^2$ et $3: sp^2$ $3*0,25$ C3-C4: liaison simple (1 $\sigma$ ) formée par recouvrement axial d'orbitales hybridées $sp^2$ des C, plus longue que liaison C4-C5 qui est une double liaison (1 $\sigma$ et 1 $\Pi$ ), formée donc en plus par recouvrement latéral de type $\Pi$ des orbitales non hybridées type pz des C. $5*0,25$ Une conjugaison/mésomérie par délocalisation des électrons $\Pi$ sur l'ensemble du cycle donne des liaisons C-C de même longueur.					
3.c.	La libre rotation est autorisée 0,25 Car pure liaison sigma 0,25	0,5				
3.d.	0 -II 2*0,25	1,5				
	$O_{2(aq)} + 4H_{aq}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ 0,5 forme oxydée forme réduite 2*0,25					
3.e.	$2 \text{ CH}_3 - \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{OH} + 17 \text{ O}_{2(\text{aq})} \rightarrow 14 \text{ CO}_{2(\text{g})} + 8 \text{ H}_2 \text{O}$ 0,5					
	La réduction correspond à la demi-réaction indiquée dans la question d. ( $\triangle$ NO $\downarrow$ ) et l'oxydation est indiquée dans l'énoncé $2*0,25$					

	tie II - Exercice II: Spectre d'émission RX du Palladium  46Pd: 1s² 2s² 2p6 3s² 3p6 3d10 4s² 4p6 4d8 5s² (0,5 ou 0 si pas dans le bon ordre)						0	
E (eV	•							
-	<b>A</b>			_				
0	, <b> </b> -			- n	ı	j	nom	
	0			- 5	0	1/2	$O_1$	
				-	3	7/2	$N_7$	
				-	3	5/2	N <sub>6</sub>	
				-	2	5/2	$N_5$	
	N			- 4	2	3/2	$N_4$	
				-	1 1	3/2	N <sub>3</sub>	
				-	0	1/2 1/2	$N_2$ $N_1$	
	L	,		-	Ü	-/-	**1	
				_				
				_	2	5/2	M <sub>5</sub>	
	М			- - 3	2 1	3/2 3/2	M <sub>4</sub>	
	'VI			-	1	3/2 1/2	$M_3$ $M_2$	
				_	0	1/2	M <sub>1</sub>	
							-	
	Г			-	1	3/2	$L_3$	
	L			- 2	1	1/2	L <sub>2</sub>	
	L			-	0	1/2	L <sub>1</sub>	
	l .,				_			
-						1/2 ver 0,25 s	κ i axe non légendé o	u oubli
nivear 4 tran	nts pour lou infini, en	llever 0,25 par ssibles vers le i	oubli ou erreur $O$	quantiquer sur un n $L_1, N_2 \rightarrow L$	es (enleviveau)  1, $M_3 \rightarrow L_1$	ver 0,25 s et M₂→l	i axe non légendé o . <sub>1</sub> (4x0,25)	u oubli
4 tran	nts pour lo u infini, en nsitions po ste égalem	llever 0,25 par ssibles vers le i nent les transiti	oubli ou erreur	quantiquer sur un n $L_1, N_2 \rightarrow L$ $t L_3 vers L$	es (enlev iveau) , M₃→L₁ , mais n	ver 0,25 s et M₂→l e pas les o	i axe non légendé o (4x0,25) considérer)	u oubli
4 tran (Il exis Transi Si auc	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es	ssibles vers le	oubli ou erreur niveau $L_1: N_3 \rightarrow$ ions $L_2$ vers $L_1$ e u O vers le nive servée entre le (0,25)	quantiquer sur un n $L_1$ , $N_2 \rightarrow L_3$ $L_3$ vers $L_4$ $L_4$ vers $L_5$ $L_5$ vers $L_6$ $L_7$ $L_8$ sous-niv	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ reau $O_1$ e	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les or $L_2$ (0,25) et le nives	i axe non légendé o (4x0,25) considérer)	
4 tran (II exis Transi Si auc I'orbit La str	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es ucture éle	ssibles vers le la sibles vers le la sibles transitation n'est obsitte pas occupée ctronique de P	oubli ou erreur niveau $L_1: N_3 \rightarrow$ ions $L_2$ vers $L_1$ e u O vers le nive servée entre le e (0,25)	quantique $r$ sur un $n$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $et L_3$ vers $L$ $eau L : O_1$ $extra constant c$	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ $L_4$ $L_4$ eau $O_1$ e	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les or $A_2 \rightarrow 1$ $A_2 \rightarrow 1$ $A_3 \rightarrow 1$ $A_4 \rightarrow 1$ $A_5 \rightarrow 1$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) 5) au L, alors cela indiq 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> (0,5)	ue que
4 tran (Il exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer	ssibles vers le interes le sent les transités du niveau ition n'est obset pas occupée ctronique de P	oubli ou erreur niveau L <sub>1</sub> : N <sub>3</sub> → ions L <sub>2</sub> vers L <sub>1</sub> e u O vers le nive servée entre le e (0,25) ralladium est do s raies de la sér	quantique $r$ sur un $n$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_3$ vers $L$ $L$ $PL_3$ vers $L$	es (enleviveau) $A_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $A_2$ , mais $A_3$ $A_4 \rightarrow L_3$ et $A_4$ $A_4 \rightarrow L_3$ et $A_4$ $A_4 \rightarrow L_4$ $A_5 \rightarrow L_5$ $A_6 \rightarrow L_5$ $A_7 \rightarrow L$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les $\omega$ $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $\omega^2 3p^6 3d^{10}$ électrons	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) 5) au L, alors cela indiq	ue que
4 tran (Il exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer	ssibles vers le interes le sent les transités du niveau ition n'est obset pas occupée ctronique de P	oubli ou erreur niveau $L_1: N_3 \rightarrow$ ions $L_2$ vers $L_1$ e u O vers le nive servée entre le e (0,25)	quantique $r$ sur un $n$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_3$ vers $L$ $L$ $PL_3$ vers $L$	es (enleviveau) $A_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $A_2$ , mais $A_3$ $A_4 \rightarrow L_3$ et $A_4$ $A_4 \rightarrow L_3$ et $A_4$ $A_4 \rightarrow L_4$ $A_5 \rightarrow L_5$ $A_6 \rightarrow L_5$ $A_7 \rightarrow L$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les $\omega$ $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $\omega^2 3p^6 3d^{10}$ électrons	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) 5) au L, alors cela indiq 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> (0,5)	ue que
4 tran (Il exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisa	ssibles vers le la cent les transitations n'est obsition n'est obsition n'est obsit pas occupée ctronique de Pl'ensemble des ante pour arrac	oubli ou erreur niveau L <sub>1</sub> : N <sub>3</sub> → ions L <sub>2</sub> vers L <sub>1</sub> e u O vers le nive servée entre le e (0,25) ralladium est do s raies de la sér	quantiquer sur un n  PL <sub>1</sub> , N <sub>2</sub> $\rightarrow$ L  et L <sub>3</sub> vers l  eau L : O <sub>1</sub> e sous-niv  onc : 1s <sup>2</sup> 2  rie L, il fau  n du sous	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ reau $O_1$ e $L_2$ $L_3$ et $O_2$ reau $O_1$ e $L_3$ $L_3$ et $O_2$ reau $O_1$ e $L_3$ $L_3$ et $O_2$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $2^2 3p^6 3d^{10}$ électrons $4^2 (0,5)$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) in L, alors cela indiq (4s² 4p <sup>6</sup> 4d¹0 (0,5) incidents aient une o	ue que
4 tran (Il exis Transi Si aud l'orbit La stru Afin d cinétic	nts pour le u infini, en nsitions po ste égalem itions poss cune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisa rgie nécess	ssibles vers le interes le sent les transités du niveau ition n'est obset pas occupée ctronique de Pl'ensemble des ante pour arractions saire pour arractions de la pour arraction pour arractions de la pour arraction de	oubli ou erreur  niveau L <sub>1</sub> : N <sub>3</sub> →  ions L <sub>2</sub> vers L <sub>1</sub> e  u O vers le nive  servée entre le  e (0,25)  alladium est do  s raies de la sér  cher un électro	quantiquer sur un n  PL <sub>1</sub> , $N_2 \rightarrow L$ et $L_3$ vers $L$ eau L : $O_1$ e sous-nive  onc : $1s^2$ 2  rie L, il fau  n du sous	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ $L_3$ eau $O_1$ e $L_4$ $L_5$ $L$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $2^2 3p^6 3d^{10}$ électrons $4^2 (0,5)$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) in L, alors cela indiq (4s² 4p <sup>6</sup> 4d¹0 (0,5) incidents aient une o	ue que
4 tran (II exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic L'énei E <sub>cin</sub> ≥	nts pour le u infini, en esitions posseune transtale $5s$ n'esucture électure suffisserver que suffisser $\geq \Delta E_{L_1 \to \infty}$	ssibles vers le sent les transits sibles du niveau ition n'est obset pas occupée ctronique de Pl'ensemble des ante pour arraction $\mathbb{R}^2$ saire pour arraction $\mathbb{R}^2$ $R$	oubli ou erreur niveau $L_1 : N_3 \rightarrow \frac{1}{2}$ ions $L_2$ vers $L_1$ e u O vers le nive servée entre le e (0,25) ralladium est do s raies de la sér cher un électro icher un électro icher un électro $E_{L_1}(Pd) = -E_{L_1}(Pd)$	quantiquer sur un n $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_2$ $PL_3$ $P$	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ reau $O_1$ e $L_2$ $L_3$ $L_4$ $L_5$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $2^2 3p^6 3d^{10}$ électrons $4^2 (0,5)$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) in L, alors cela indiq (4s² 4p <sup>6</sup> 4d¹0 (0,5) incidents aient une o	ue que
niveau  4 tran (Il exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic L'éneu $E_{cin} \ge$	nts pour le u infini, en sitions posseune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisargie néces: $\geq \Delta E_{L_1 \to \infty}$ ilisant la lo	ssibles vers le interpretation n'est obsist pas occupée ante pour arraction pour	niveau $L_1: N_3 \rightarrow ions L_2 vers L_1 e$ u O vers le nive servée entre le (0,25) valladium est do s' raies de la sérocher un électro echer e	quantiquer sur un n $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_2$ , $PL_3$ $PL_4$ , $PL_3$ $PL_4$ , $PL_4$ $PL_4$	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ reau $O_1$ e $L_2$ $L_3$ $L_4$ $L_5$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $2^2 3p^6 3d^{10}$ électrons $4^2 (0,5)$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) in L, alors cela indiq (4s² 4p <sup>6</sup> 4d¹0 (0,5) incidents aient une o	ue que
niveau  4 tran (Il exis Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic L'éneu $E_{cin} \ge$	nts pour le u infini, en sitions posseune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisargie néces: $\geq \Delta E_{L_1 \to \infty}$ ilisant la lo	ssibles vers le interpretation n'est obsist pas occupée ante pour arraction pour	niveau $L_1: N_3 \rightarrow ions L_2 vers L_1 e$ u O vers le nive servée entre le (0,25) valladium est do s' raies de la sérocher un électro echer e	quantiquer sur un n $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_1$ , $PL_2$ $PL_2$ , $PL_3$ $PL_4$ , $PL_3$ $PL_4$ , $PL_4$ $PL_4$	es (enleviveau) $L_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $L_2$ , mais $n$ $L_3$ et $O_1$ reau $O_1$ e $L_2$ $L_3$ $L_4$ $L_5$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $2^2 3p^6 3d^{10}$ électrons $4^2 (0,5)$	i axe non légendé o (4x0,25) considérer) in L, alors cela indiq (4s² 4p <sup>6</sup> 4d¹0 (0,5) incidents aient une o	ue que
niveau  4 tran (Il exist Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic L'éneu $E_{cin} \ge E_{nuti}$	nts pour le u infini, en sitions posseune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisse $\Delta E_{L_1 \to \infty}$ ilisant la lo $\overline{(Pd)} - \sqrt{-E_{L_1}}$ $\overline{(Pd)} - \overline{(Pd)} - \overline{(Pd)}$	ssibles vers le properties du niveau dition n'est obsist pas occupées de l'ensemble des ante pour arraction et de l'ensemble des ante pour arraction et de l'ensemble de l'ente pour arraction et de l'ensemble de	niveau $L_1: N_3 \rightarrow ions \ L_2 \ vers \ L_1 \ e$ u O vers le nive servée entre le e (0,25) valladium est do s raies de la sér cher un électro ucher un électro $E_{L_1}(Pd) = -E_{I}$ vec les donnée $\overline{(Ru)} - \sqrt{-E_{L_1}(Mo)}$ $\overline{(Ru)} - \overline{(Ru)} - \overline{(Mo)}$	quantiquer sur un n $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_2$ $PL_3$ $PL_4$	es (enleviveau) $A_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $A_2$ , $M_3 \rightarrow L_3$ $A_3$ et $O_1$ $A_4$ $A_4$ $A_5$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $\frac{2}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{6}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{10}{3}$ électrons $\frac{1}{3}$ (0,5) $\frac{1}{3}$ est tello	i axe non légendé o	ue que
niveau  4 tran (II exist Transi Si auc l'orbit La stru Afin d cinétic L'éneu $E_{cin} \ge E_{nuti}$	nts pour le u infini, en sitions posseune trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisse $\Delta E_{L_1 \to \infty}$ ilisant la lo $\overline{(Pd)} - \sqrt{-E_{L_1}}$ $\overline{(Pd)} - \overline{(Pd)} - \overline{(Pd)}$	ssibles vers le properties du niveau dition n'est obsist pas occupées de l'ensemble des ante pour arraction et de l'ensemble des ante pour arraction et de l'ensemble de l'ente pour arraction et de l'ensemble de	niveau $L_1: N_3 \rightarrow ions L_2 vers L_1 e$ u O vers le nive servée entre le (0,25) valladium est do s' raies de la sérocher un électro echer e	quantiquer sur un n $PL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $PL_2$ $PL_3$ $PL_4$	es (enleviveau) $A_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $A_2$ , $M_3 \rightarrow L_3$ $A_3$ et $O_1$ $A_4$ $A_4$ $A_5$	et $M_2 \rightarrow 1$ e pas les o $\rightarrow L_2$ (0,25 et le nivea $\frac{2}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{6}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{10}{3}$ électrons $\frac{1}{3}$ (0,5) $\frac{1}{3}$ est tello	i axe non légendé o	ue que
niveau  4 tran (II exist  Transi Si auc l'orbit  La stru  Afin d cinétic  L'éneu $E_{cin} \ge E_{L_1}$ $E_{L_1}(Po)$	nts pour le u infini, en esitions pour ste égalem itions possure trans tale 5s n'es ucture éle l'observer que suffisar suffisar la lo $\overline{(Pd)} - \sqrt{-E_L}$ $\overline{(Pd)} - \overline{Z(Ru)}$ $\overline{Z(Pd)} = -\left(\frac{Z(Ru)}{Z(Ru)}\right)$	ssibles vers le prent les transités du niveau dition n'est obsist pas occupées de l'ensemble des des de l'ensemble des des de l'ensemble des des de l'ensemble des des des des des des des des des de	niveau $L_1: N_3 \rightarrow \frac{1}{2}$ ions $L_2$ vers $L_1$ e u O vers le nive servée entre le $(0,25)$ valladium est do s raies de la sércher un électro echer un électro $E_{L_1}(Pd) = -E_1$ evec les donnée $(Ru) - \sqrt{-E_{L_1}(Mo)}$ $E(Ru) - Z(Mo)$ $E(Ru) - Z(Mo)$	quantique $r$ sur un $n$ $EL_1$ , $N_2 \rightarrow L$ $EL_3$ vers $EL_3$ ver	es (enleviveau) $A_1$ , $M_3 \rightarrow L_1$ $A_2$ , mais $A_3$ $A_4$ eau $A_4$ ee $A_5$ $A_5$ et $A_5$ $A_6$ er $A_5$ $A_7$ eau $A_7$ $A_7$ $A_7$ $A_8$ $A_8$ $A_8$ $A_8$ $A_8$ $A_8$ $A_9$	et M <sub>2</sub> $\rightarrow$ L e pas les of $\rightarrow$ L <sub>2</sub> (0,29) the niveau of the second of t	i axe non légendé o	ue que énergie

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)

3

3,5

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  $\Delta E_{N_{2,3} \to L_1} = E_{L_1} - E_{N_{2,3}} < \Delta E_{M_{2,3} \to L_1} < 0$ . L'énergie des photons (>0) émis par la transition  $N_{2,3} \to L_1$  est donc supérieure à l'énergie des photons émis par la transition  $M_{2,3} \to L_1$  ( $E_{N_{2,3} \to L_1}^{photon} > E_{M_{2,3} \to L_1}^{photon} > 0$ ). On a donc  $\lambda_{N_{2,3} \to L_1} < \lambda_{M_{2,3} \to L_1} (0,5)$ 

On a donc  $\lambda_{N_{2,3} o L_1} =$  3,49 Å et  $\lambda_{M_{2,3} o L_1} =$  4,05 Å (0,25)

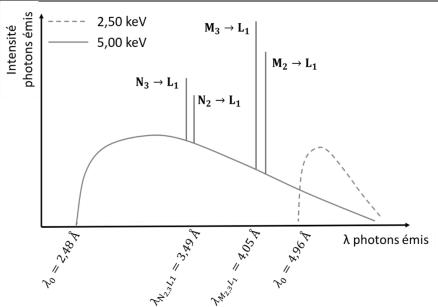
Soit 
$$E_{N_{2,3}} = E_{L_1} - \Delta E_{N_{2,3} \to L_1} = E_{L_1} + E_{N_{2,3} \to L_1}^{photon} = E_{L_1} + \frac{hc}{e\lambda_{N_{2,3} \to L_1}} = -50,4 \text{ eV}$$

(ou -50,0 eV avec E =  $12400/\lambda$ ) (1)

Et 
$$E_{M_{2,3}} = E_{L_1} - \Delta E_{M_{2,3} \to L_1} = E_{L_1} + E_{M_{2,3} \to L_1}^{photon} = E_{L_1} + \frac{hc}{e \lambda_{M_{2,3} \to L_1}} = -542 \text{ eV}$$

(ou -541 eV avec E =  $12400/\lambda$ ) (1)

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  $L_1 \rightarrow$  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 
$$\lambda_0 = \frac{hc}{eE_{cin}} = 4,96 \text{ Å (0,5)}$$

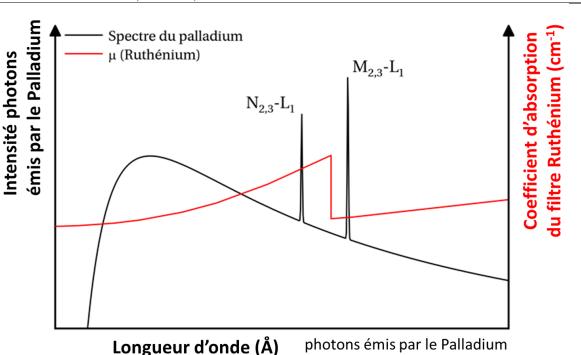
- Pour le spectre à 5,00 keV : l'énergie des électrons incidents est suffisante pour arracher un électron du sous-niveau  $L_1 \rightarrow$  on observe les transitions  $N_{2,3}$ - $L_1$  et  $M_{2,3}$ - $L_1$  aux longueurs d'onde déterminées en question 5 (0,5)

De la même manière que précédemment, la longueur d'onde du fond continu est telle que  $\lambda_0$  =

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

Remarque : compter tous les points de cette question si mauvaise valeur E<sub>L1</sub> à la question 4 mais raisonnement cohérent pour les spectres.

7.



photons incidents sur le filtre Ruthénium

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<sub>2,3</sub>-L<sub>1</sub> et M<sub>2,3</sub>-L<sub>1</sub> du Palladium, il faut que l'énergie de l'un de ses niveaux soient compris entre E<sub>N2,3-L1</sub> et E<sub>M2,3-L1</sub> de telle sorte que la raie N<sub>2,3</sub>-L<sub>1</sub> 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<sub>1</sub> du **Ruthénium** est compris entre peut  $E_{N2,3-L1}$  et  $E_{M2,3-L1}$ . Il peut donc théoriquement servir à filtrer les raies  $N_{2,3}$ - $L_1$  et  $M_{2,3}$ - $L_2$  et  $M_{2,3}$ - $L_3$  et  $M_{2,3}$ - $L_4$  et  $M_{2,3}$ - $L_5$  et ML<sub>1</sub> du Palladium (0,25)

Remarque : donner le point si le raisonnement est fait en longueur d'onde. On a  $I_{0,1}=\frac{1}{3}I_{0,tot}$  et  $I_{0,2}=\frac{2}{3}I_{0,tot}$ 

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

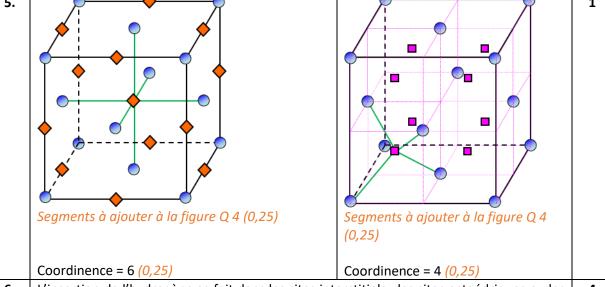
 $I_1 = I_{0,1} \exp(-\mu_1 x)$  et  $I_2 = I_{0,2} \exp(-\mu_2 x)$ 

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

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

Exe	ercice III – Etude cristallographique du palladium : éponge à hydrogène					
1.	La maille est cubique donc a = b = c $(0,25)$ et $\alpha$ = $\beta$ = $\gamma$ = $90^{\circ}$ $(0,25)$					
	Structure cubique toutes faces centrées: 4 nœuds par maille (8 sommets $\times \frac{1}{8}$					
	6 centres de faces $\times \frac{1}{2}$ ). (0,5)					
	Le motif est constitué d'un atome, il y a donc 4 ato	mes de palladium par maille. (0,5)				
	$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{a^3} = \frac{N \times M}{N_A \times a^3}$					
	1	$\rho = \frac{1}{V} = \frac{1}{a^3} = \frac{1}{N_A \times a^3}$				
	$a = \left(\frac{N \times M}{N_A \times \rho}\right)^{\frac{1}{3}} (1)$					
	$a = \left(\frac{4 \times 106,42}{6,022.10^{23} \times 12,02}\right)^{1/3} = 3,889.10^{-8} \text{cm soit } 3,889 \text{ Å } (0,5)$					
2.	Par exemple :		1,5			
		Coordinence = nombre de				
		plus proches voisins = 12 (0,5)				
	ou tout autre schéma cohérent (empilement com	pact de				
	sphères dans un plan et dessus/dessous par exemple) (1)					
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 somm	net au centre d'une face : $2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$				
	D'où $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{3,889 \times \sqrt{2}}{4} = 1,375 \text{ Å } (0,5 + 0,5)$					
4.	D dd R = 4 = 1,373 R (0,370,3)		2			
	• · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
		(1)				
	Sites octaédriques : (½, ½, ½), (0, ½, 0), (½, 0,	Sites tétraédriques : (1/4, 1/4, 1/4),	2			
	0), (0, 0, ½) (0,5)	(1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4),				
		(3/4, 3/4,1/4), (1/4, 1/4, 3/4),				
	Pd: (0,0,0), (½, ½,0), (½, 0, ½), (0, ½, ½) (0,5)	(1/4, 3/4, 3/4), (3/4,1/4, 3/4),				
		(3/4, 3/4, 3/4) (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  $R_{\text{O}}$  telle que :

$$R(Pd) + R_0 = \frac{a_\alpha}{2} \text{ soit } R_0 = \frac{a_\alpha}{2} - R(Pd) (0,75)$$
  
 $R_0 = \frac{3,89}{2} - 1,375 = 0,57 \text{ Å } (0,25)$ 

Les sites tétraédriques peuvent accueillir une sphère de rayon max R<sub>T</sub> telle que :

$$R(Pd) + R_T = \frac{a_{\alpha}\sqrt{3}}{4} \text{ soit } R_T = \frac{a_{\alpha}\sqrt{3}}{4} - R(Pd)$$
 (0,75)  
 $R_T = \frac{3,89 \times \sqrt{3}}{4} - 1,375 = 0,31 \text{ Å (0,25)}$ 

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 ( $R_0 > R(H)$ ) (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.

- Dans la maille cubique toutes faces centrées, il y a N<sub>O</sub> = 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<sub>Pd</sub> = N<sub>O</sub> donc si N<sub>H</sub> = 0,7 N<sub>Pd</sub> alors N<sub>H</sub> = 0,7 N<sub>O</sub> soit 70 % des sites octaédriques occupés en moyenne (N<sub>H</sub> 4 × 0,7 = 2,8) (0,75).
- 8.  $C = \frac{V_{tous \ les \ atomes}}{V_{maille}} = \frac{N_{Pd} \times V_{Pd} + N_{H}V_{H}}{a^{3}} \quad (0,25) \text{ avec } N_{H} = 0,7 \times N_{Pd}$   $= \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \times R_{Pd}^{3} + 0,7 \times 4 \times \frac{4}{3}\pi \times R_{H}^{3}}{a^{3}}$   $C = \frac{16\pi \times \left(R_{Pd}^{3} + 0,7 \times R_{H}^{3}\right)}{3 \times a^{3}} \quad (0,75)$   $C = \frac{16\pi \times (1,375^{3} + 0,7 \times 0,53^{3})}{3 \times 4,02^{3}} = 0,697 \quad (0,5)$

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<sub>H</sub> = 0,7 × N<sub>Pd</sub>  $\rho = \frac{4 \times 106,42 + 0,7 \times 4 \times 1,0}{6,023.10^{23} \times (4,02.10^{-8})^3} = 10,95 \text{ g. cm}^{-3}$ (0,25)

1,75

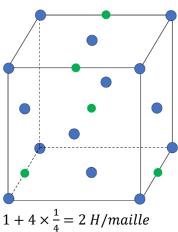
Cette masse volumique est plus faible que la masse volumique du palladium. La masse de la maille est un peu plus élevée du fait de l'insertion d'hydrogène, mais l'augmentation de masse est relativement faible car la masse molaire de l'hydrogène est beaucoup plus faible que celle du palladium (0,5) (RMQ :  $\Delta m = +~0,66~\%$ ). En revanche, l'augmentation du paramètre de maille de la phase  $\beta$  par rapport à celle du palladium implique une augmentation significative du volume de la maille (0,5) (RMQ :  $\Delta V = +~10,4~\%$ ), ce qui explique la masse volumique plus faible (RMQ :  $\Delta \rho = -~8,9~\%$ ).

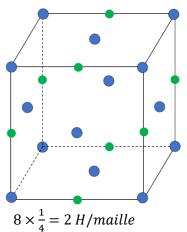
(Aucun calcul n'est attendu, les valeurs de  $\Delta m$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta \rho$  sont données à titre indicatif.)

**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.

2,5

(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 pt pour justification des emplacements proposés pour les H)