

CHIMIE 1 – IE n°2 - Durée : 2 heures

Partie I – Liaisons chimiques (15 points)

Question				Pts														
1	<ul style="list-style-type: none"> - liaison dative : l'atome donneur fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre l'accepteur, reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe (lacune électronique) - liaison covalente typique : chacun des deux atomes fournit un électron de sa couche externe occupant seul une case quantique (électron de valence célibataire) pour constituer le doublet de liaison <p>N.B. l'explication peut également conduire à la proposition de deux schémas :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Liaison dative</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Liaison covalente</p> </div> </div>			1														
2	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;"><u>Lewis</u></th> <th style="text-align: center;"><u>Mésomères</u></th> <th style="text-align: center;"><u>Hybride de résonance</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{H}-\ddot{\text{C}}\text{:}$</td><td style="text-align: center;">NON</td><td style="text-align: center;">NON</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}}=\text{O} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ L'azote et l'oxygène doivent respecter la règle de l'octet </td><td style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ </td><td style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} {}^{-1/2} \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} {}^{-1/2} \text{O} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ </td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{S}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ </td><td style="text-align: center;">NON</td><td style="text-align: center;">NON</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \end{array}$ </td><td style="text-align: center;">NON</td><td style="text-align: center;">NON</td></tr> </tbody> </table>	<u>Lewis</u>	<u>Mésomères</u>	<u>Hybride de résonance</u>	$\text{H}-\ddot{\text{C}}\text{:}$	NON	NON	$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}}=\text{O} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ L'azote et l'oxygène doivent respecter la règle de l'octet	$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{-1/2} \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} {}^{-1/2} \text{O} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{S}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$	NON	NON	$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \end{array}$	NON	NON		3,5
<u>Lewis</u>	<u>Mésomères</u>	<u>Hybride de résonance</u>																
$\text{H}-\ddot{\text{C}}\text{:}$	NON	NON																
$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}}=\text{O} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$ L'azote et l'oxygène doivent respecter la règle de l'octet	$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} {}^{-1/2} \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{N}} \text{---} {}^{-1/2} \text{O} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$																
$\begin{array}{c} \cdots \\ \vdots \text{O} \text{---} \overset{+}{\text{S}} \text{---} \overset{\cdots -}{\text{O}} \cdots \\ \\ \text{H} \text{---} \text{O} \end{array}$	NON	NON																
$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \end{array}$	NON	NON																
3	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;"><u>Représentation</u></th> <th style="text-align: center;"><u>VSEPR</u></th> <th style="text-align: center;"><u>Angle</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;">AX1E3</td><td style="text-align: center;">Pas d'angle</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;">AX3</td><td style="text-align: center;">$\approx 120^\circ$</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;">AX4</td><td style="text-align: center;">$\approx 109,5^\circ$</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td><td style="text-align: center;">AX2E2</td><td style="text-align: center;">$< 109,5^\circ$</td></tr> </tbody> </table>	<u>Représentation</u>	<u>VSEPR</u>	<u>Angle</u>		AX1E3	Pas d'angle		AX3	$\approx 120^\circ$		AX4	$\approx 109,5^\circ$		AX2E2	$< 109,5^\circ$		4
<u>Représentation</u>	<u>VSEPR</u>	<u>Angle</u>																
	AX1E3	Pas d'angle																
	AX3	$\approx 120^\circ$																
	AX4	$\approx 109,5^\circ$																
	AX2E2	$< 109,5^\circ$																

4	Toutes ces molécules présentent un moment dipolaire $\sum \vec{\mu}_{liaison}$ à cause des différences d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes mis en jeu dans les liaisons <u>NB :</u> H ₂ O ₂ asymétrique (forme de dièdre torsadé autour de O-O) cause fortes répulsions des doublets non liants sur O. → liaisons -OH hors du plan		1
5	<p style="text-align: center;">Acide acétique</p> <p style="text-align: center;">Acide oxalique</p>	2	
6	<p>Acide acétique</p> <ul style="list-style-type: none"> - C4 : 4 liaisons σ soit hybridation sp³ - C2 : 3 liaisons σ et 1 liaison π soit hybridation sp² - O1 : 3 liaisons σ et 1 liaisons π soit hybridation sp² - O3 : 2 liaisons σ et 2 doublets non liants soit hybridation sp³ <p>Liaison O1-C2 : liaison double</p> <ul style="list-style-type: none"> - 1 liaison σ de recouvrement axial à partir d'orbitale hybridée sp² - 1 liaison π de recouvrement latéral à partir d'orbitale p(z) par exemple non hybridé <p>Acide oxalique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - C4 : 3 liaisons σ et 1 liaisons π soit hybridation sp² - C2 : 3 liaisons σ et 1 liaisons π soit hybridation sp² - O3 et O6 : 3 liaisons σ et 1 liaisons π soit hybridation sp² - O1 et O5 : 2 liaison σ et 2 doublets non liants soit hybridation sp³ <p>Liaison O1-C2 : liaison simple</p> <p>1 liaison σ de recouvrement axial à partir d'orbitale hybridée sp³ (O) et sp² (C)</p>		
7	<p>Acide acétique :</p>	Attention orbitales p non hydribées dans le plan perpendiculaire à la feuille	1.5

Partie II - Fluorescence X (24 points)

Question

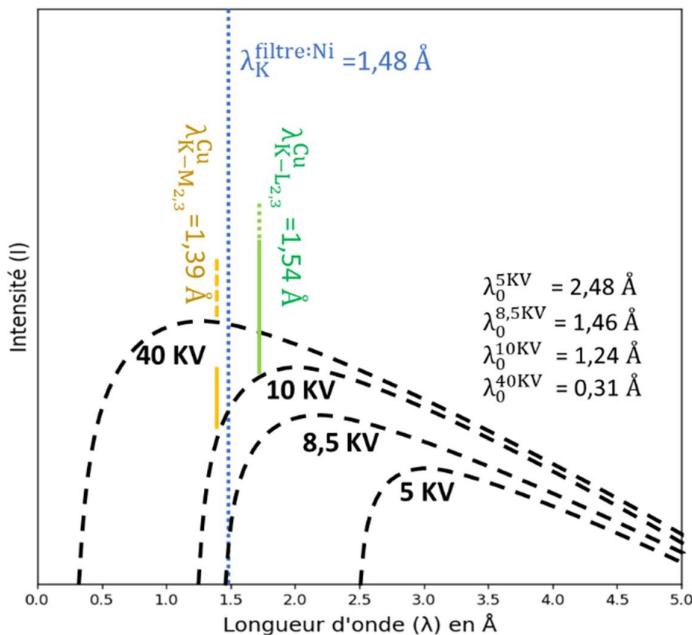
Pts

1	<p><u>Éléments essentiels :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - le <u>filament</u> et les <u>électrons</u> allant du filament jusqu'à la cible - le générateur <u>ddp</u> de chauffe du <u>filament</u>, et <u>ddp</u> entre <u>cathode-Anticathode</u> - le <u>refroidisseur</u> de la cible - l'ampoule à <u>vide</u> (ou cellule à vide) ainsi que la fenêtre de passage des photons <p><u>Rayonnements :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Avant le filtre : <u>raies</u> KL2, KL3 (ou <u>KL2,3</u>) et KM2, KM3 (ou <u>KM2,3</u>) du <u>cuivre</u> sortant de la cible en direction de la fenêtre - Après le filtre : uniquement <u>raies</u> KL2, KL3 ou (<u>KL2,3</u>) du <u>cuivre</u> (en considérant la filtration effective) - Entre l'échantillon cible et le détecteur : rayonnements de fluorescence de l'échantillon avec des <u>raies</u> KL2, KL3 (ou <u>KL2,3</u>) et KM2, KM3 (ou <u>KM2,3</u>) qui doivent être identifiée de manière <u>diférente que celles du tube</u> (énergie différentes). 	3
2	<p>Fond continu R.X: provient principalement de la décélération des électrons par des noyaux atomiques (Bremsstrahlung) en émettant des photons X de diverses énergies.</p> <p>Raies discrètes R.X : provient des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie quantifiés des atomes, notamment lorsque des électrons passent de niveaux d'énergie plus élevés au niveau K, émettant des photons X de longueurs d'onde spécifiques.</p>	2
3	<p>Diagramme en longueur d'onde $\lambda \rightarrow$ il faut convertir les tensions d'accélération</p> <p>L'énergie hv/e (en eV) des rayons produit est au plus égale à l'énergie des électrons incidents (E_c). U étant la tension d'accélération en Volts, l'énergie d'un électron E_c sera de U eV soit $\frac{hc}{\lambda e} \leq U$ soit encore $\lambda \geq \frac{hc}{eU}$ ou $\lambda \geq \frac{12400}{U}$</p> <p>Limite du fond continu (= énergie des photons émis pour des électrons incidents ralentis à 100%)</p> <ul style="list-style-type: none"> - $U = 5\text{kV} \rightarrow E=5\text{keV} \rightarrow \lambda = 2,48 \text{\AA}$ - $U = 8.5 \text{ kV}$ alors $\lambda = 1,45 \text{\AA}$ - $U = 10 \text{ kV}$ alors $\lambda = 1,24 \text{\AA}$ - $U = 40 \text{ kV}$ alors $\lambda = 0,31 \text{\AA}$ <p>Forme du fond continu : Plus la <u>tension augmente</u>, plus <u>l'enveloppe du fond continu grossie car les électrons ont plus forte énergie</u> et donc émettent plus d'énergie lors de leurs décélérations.</p>	4

Anticathode en cuivre : Niveau K possède une énergie de -8.98 keV

Seules les **tensions d'accélération supérieures** (10KV et 40KV) à cette grandeur sont **suffisamment** énergétiques **pour éjecter des électrons** de sa sous **couche K** et ainsi conduire à la production d'un rayonnement X *in fine*

A 10 kV et 40 kV : longueurs d'onde des **raies discrètes KL2,3 et KM2,3**. Positions calculées en convertissant les variations d'énergie du tableau avec la formule *ad hoc* du formulaire.



4

$$E_c = e \cdot U = \frac{1}{2} m_e V_e^2$$

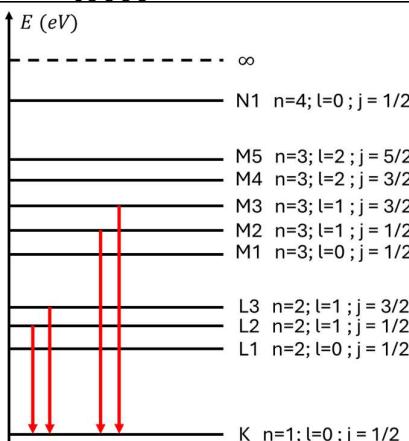
$$V_e = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 40,00 \cdot 10^3}{9,109 \cdot 10^{-31}}} = 1,186 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$= 4,269 \cdot 10^8 \text{ Km/h}$$

1.5

$$\lambda_0 = \frac{12400}{40000} = 0,31 \text{ Å}$$

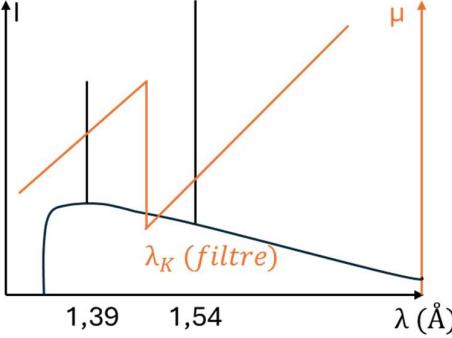
5



Structure électronique cuivre (exception à la règle de remplissage) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Le niveau maximal atteint est le niveau N ; sous couche N1. Il faut donc donner les nombres quantiques n,l,j du niveau K au niveau N1.

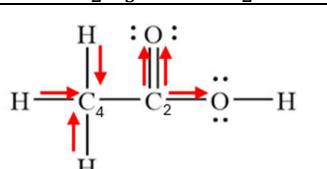
Transitions permises conduisant à l'émission de photon X → règles de sélections
Donc seulement **4 transitions impliquant le K** sont possibles : KL2, KL3, KM2, KM3

2

6	<p>Pour monochromatiser les rayonnements X émis par le tube à rayons X en cuivre, il faut trouver un élément dont la valeur en énergie du niveau K est comprise entre celle des transitions que l'on souhaite filtrer.</p> <p>Il faut alors sur un schéma tracer le spectre des rayons X (incluant bruit de fond et raies discrètes) ainsi que l'évolution du coefficient d'absorption linéique dont le saut lié à la présence de λ_K est situé entre les longueurs d'onde KL et KM (comme dans le graph de la question 3) ou schématiquement :</p>  <p>On en déduit alors la relation de filtration : $\lambda_{KM2,3}(Cu) < \lambda_K(filtre) < \lambda_{KL2,3}(Cu)$ Ou $E_{KM2,3}(Cu) > E_K(filtre) > E_{KL2,3}(Cu)$</p> <p>Pour le cas proposé, seul le Nickel satisfait à cette condition.</p>	1
7	<p>La première phrase de l'énoncé concerne le rapport d'intensité émis par la source en cuivre dans l'ampoule soit : $\frac{I_{0,K-L2,3}}{I_{0,K-M2,3}} = 5,7$</p> <p>A la sortie du tube (après passage dans le filtre) le rapport d'intensité est modifié selon la loi de Beer-Lambert appliquée pour chaque rayonnement et caractérisé par un coefficient d'atténuation linéique unique.</p> $\frac{I_{K-L2,3}}{I_{K-M2,3}} = \frac{I_{0,K-L2,3} \exp(-\mu_{K-L2,3} \cdot l)}{I_{0,K-M2,3} \exp(-\mu_{K-M2,3} \cdot l)}$ <p>L'énoncé fournit également une condition sur la condition en sortie du filtre :</p> $\frac{I_{K-L2,3}}{I_{K-M2,3}} \geq \frac{95}{5}$ <p>L'épaisseur du filtre est alors : $e \geq 5,86 \mu\text{m}$</p>	4
8	<p>La fluorescence X est la fluorescence (émission d'un photon lorsque l'électron passe d'un niveau donné vers un niveau inférieur) obtenue en utilisant des rayons X comme sources d'excitation.</p> <p>Lors d'une interaction photoélectrique, le photon incident est entièrement absorbé et un électron du cortège est arraché à l'atome. Lors de la réorganisation des couches électroniques de l'atome ionisé, un rayonnement dit de fluorescence est émis</p> <p>Lors d'une interaction de diffusion, le photon incident X interagit sur l'atome en perdant toute son énergie. Une partie de l'énergie perdue est absorbée par un électron (libre ou peu lié) qui sera éjecté de l'atome. Le reste de l'énergie ira pour l'émission d'un photon secondaire, d'énergie plus faible que celle du photon incident.</p>	2
9	<p>Énergie des photons incident (8.05 keV) est inférieur à l'énergie du niveau K de Mo (20 KeV): $E_{K-L2,3}^{(Cu)} < E_K^{(Mo)}$</p>	0,5
10	<p>Pour provoquer la fluorescence X du Mo, il faut avoir la sortie du tube : $E_{K-L2,3}^{(X)} \geq E_K^{(Mo)}$</p> <p>Dans le tableau seul les photons émis par le Rh peuvent respecter cette condition</p>	0,5
11	<p>Pour calculer les valeurs manquantes du tableau il faut utiliser la loi de Moseley. - soit en cherchant les valeurs des coefficients a et b pour un jeu de donnée</p>	2,5

	<p>- soit en utilisant la relation des doubles pentes</p> $\frac{\sqrt{ E_{KL\text{,3}} }_V - \sqrt{ E_{KL\text{,3}} }_{Cr}}{Z_V - Z_{Cr}} = \frac{\sqrt{ E_{KL2,3} }_V - \sqrt{ E_{KL2,3} }_{Fe}}{Z_V - Z_{Fe}}$ <ul style="list-style-type: none"> - Chrome : $\Delta E_{K-L_{2,3}} = -5,42 \text{ KeV}$ et $\Delta E_{K-M_{2,3}} = -5,95 \text{ KeV}$ - Zinc: $\Delta E_{K-L_{2,3}} = -8,64 \text{ KeV}$ et $\Delta E_{K-M_{2,3}} = -9,57 \text{ KeV}$ <p><u>N.B.</u> : compter faux si un élément lourd est utilisé pour le calcul du Zn (écart à la loi de Moseley)</p>	
12	<p>Pour identifier les pics notés [a, a', b, b'] il faut comparer les valeurs énergétiques des photons enregistré sur le spectre avec celles fournis dans le tableau ($\Delta E_{K-L_{2,3}}$ et $\Delta E_{K-M_{2,3}}$).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Position moyenne Raie a $\approx E_{K-L_{2;3}}^{\text{Fe}}$ - Position moyenne Raie a' $\approx E_{K-M_{2;3}}^{\text{Fe}}$ - Position moyenne Raie b $\approx E_{K-L_{2;3}}^{\text{Cr}}$ - Position moyenne Raie b' $\approx E_{K-M_{2;3}}^{\text{Cr}}$ 	2

Partie III - Oxydoréduction (11 points)

Question							Pts
1	Méthode de Calcul possible (au choix) :						
<ul style="list-style-type: none"> - <u>Complète</u> : écrire la structure de Lewis, liaison ionique fictive où l'atome le plus électronégatif emporte les électrons de liaisons, écart par rapport à la valence de l'atome =N.O - Pour des entités chimiques impliquant des métaux de transitions : H=+I sauf dans les hydrures ioniques ; O=-II sauf dans O-O ou associé à 1 fluor ; <p><u>Exemple</u> IO_3^- : $1x + 3*(-II) = -1 \rightarrow \text{N.O}(I) = x = +V$</p>							1
	H_2O et O_2	-II	0	Oui	H_2O	O_2	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_{\text{aq}}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$
	Fe et Fe^{2+}	0	+II	Oui	Fe	Fe^{2+}	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
	IO_3^- et I_2	+V	0	Oui	I_2	IO_3^-	$12\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2\text{IO}_3^- + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
	Fe^{3+} et $[\text{FeCl}_4]^-$	+III	+III	Non	-	-	-
	N.B. Accepter H_{aq}^+ et H_3O^+						
2	<u>Demi-équation couple</u> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$:						
	1- Avec N.O. (O) = -II alors dans Cr_2O_3 , N.O(Cr)= +III et dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, N.O(Cr)=+VI. 2- $\Delta \text{N.O}=3$, donc 3e^- échangés par atome de Cr \rightarrow soit 6 électrons au total 3- Oxydation de $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$: $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 6\text{e}^-$ 4- Ajouter les OH- pour équilibrer les charges négatives : $8\text{OH}^- + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^-$ 5- Conservation de la matière (stoechiométrie) : avec H_2O $8\text{OH}^- + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ (Eq. 1)						
	<u>Demi-équation couple</u> $\text{ClO}_2(g)/\text{Cl}^-(\text{aq})$:						
	1- Dans $\text{ClO}_2(g)$, N.O(Cl)=+IV. Dans $\text{Cl}^-(\text{aq})$, N.O(Cl) = -I 2- $\Delta \text{N.O}=5$, donc 5e^- échangés par atome de Cl \rightarrow soit 5 électrons au total 3- Réduction de $\text{ClO}_2(g)$ en $\text{Cl}^-(\text{aq})$: $\text{ClO}_2 + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ 4- Ajoute les OH- pour équilibrer les charges négatives : $\text{ClO}_2 + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$ 5- Conservation de la matière (stoechiométrie) : avec H_2O $2\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2 + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$ (Eq. 2)						
	<u>Équation bilan</u> : nombre électrons différents \rightarrow Bilan : $5*\text{Eq.1} + 6*\text{Eq.2}$ <u>Donc</u> : $40\text{OH}^- + 5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{ClO}_2 \rightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 20\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^- + 24\text{OH}^-$ Soit $5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{ClO}_2 + 16\text{HO}^- \rightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}_2\text{O}$						
3	 <p>Justification : selon les différences d'électronégativités (écrite ou schéma) C4 : -III ; C2 =+III</p>						