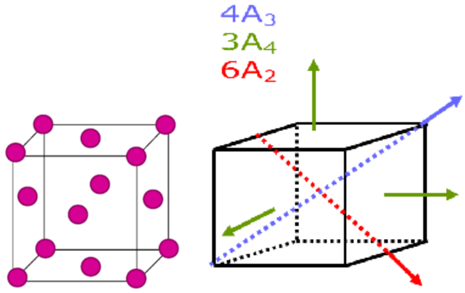
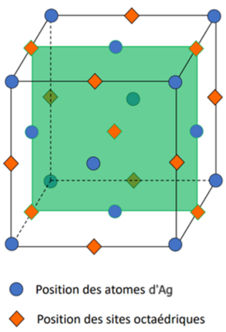
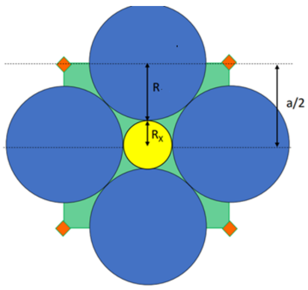
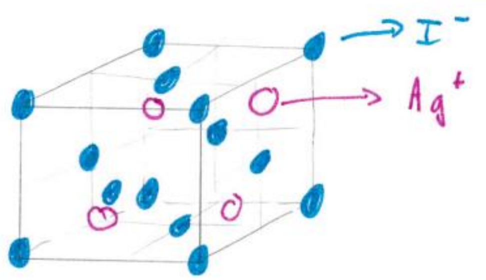
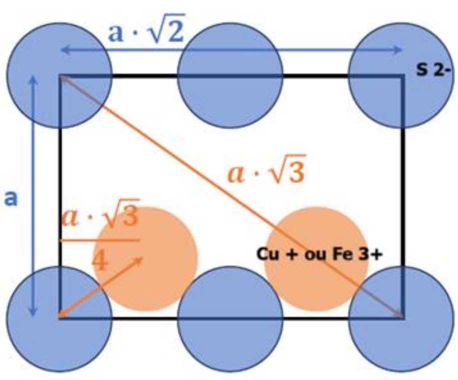
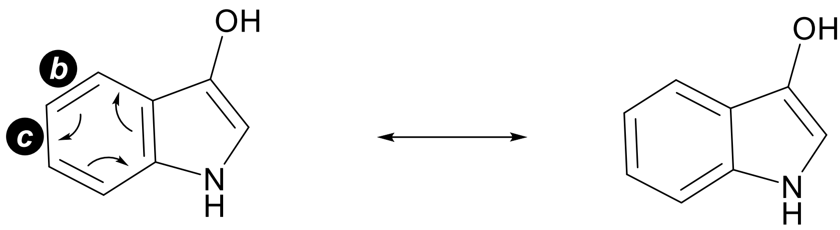
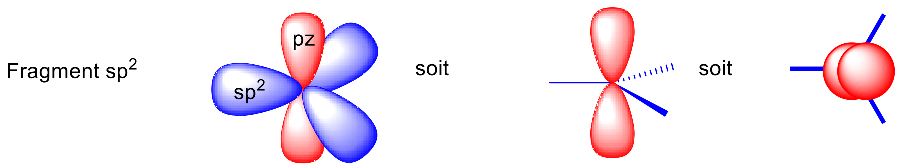
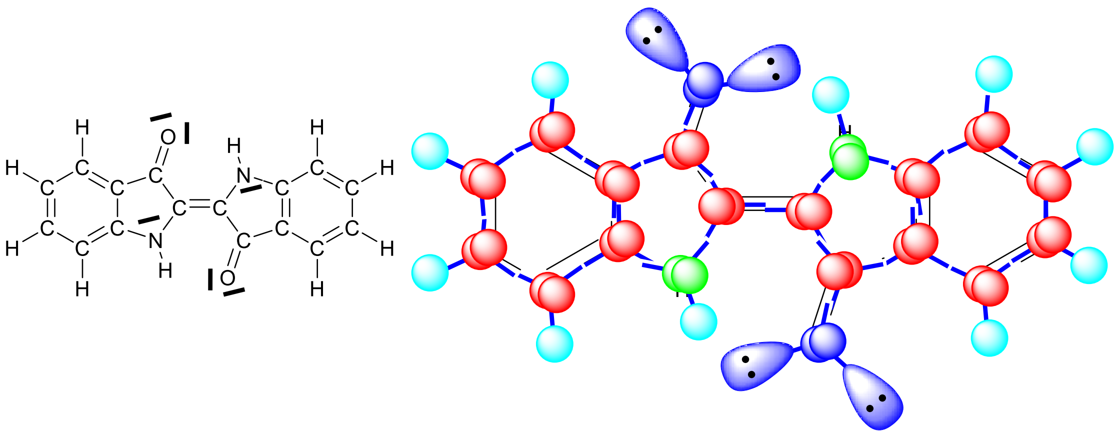
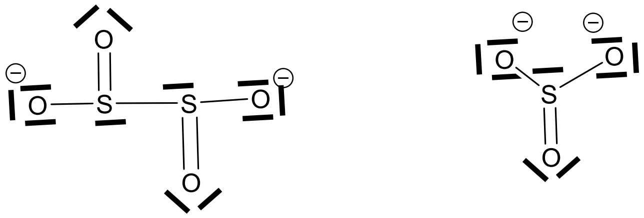
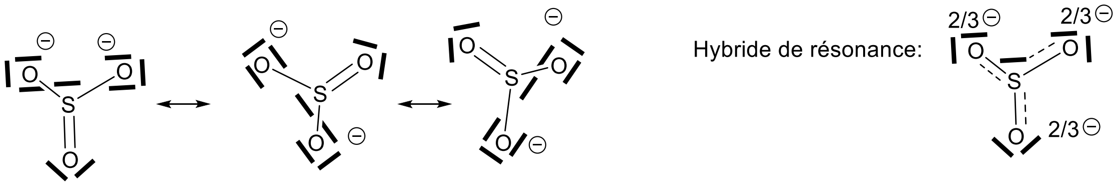
2024-2025 CORRIGE CHIMIE 1 – IEFS vendredi 7 février 2025
sur 60 points

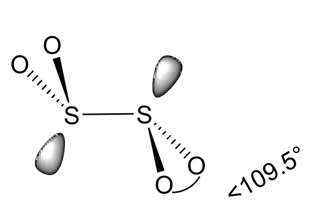
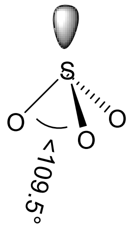
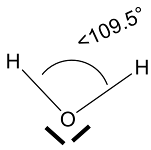
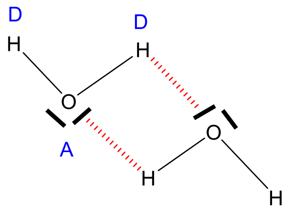
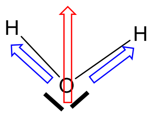
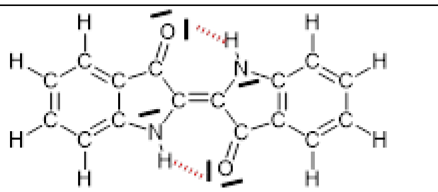
<u>Exercice 1</u>

I. 1. 2.5 pts	
2. 1.5 pts	**Coordinence = nombre de plus proches voisins** **2 distances** Ag-Ag dans le cube - Selon l'arrête du cube : **a** - Selon la moitié de la diagonale d'une face $\boldsymbol{a}\ \ \sqrt{\mathbf{2}}/\mathbf{2}$ ➔ **a >** $\boldsymbol{a}\ \ \sqrt{\mathbf{2}}/\mathbf{2}$ ➔ **Centre d'une face de cube équidistant de 12 atomes.** **Donc Coordinence = 12**
3. 1 pt	Si structure cF compacte, tangence atomes selon la diagonale d'une face de cube : $R_{Ag} = a_{Ag}\sqrt{2}/4$ = **1,445 Å**
4. 2.5 pts	  R + R_X = a/2 et $R\ = a\ \ \sqrt{2}/4$ donc $R_X = \frac{a}{2}\left(1-\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \frac{4{,}086}{2}\left(1-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$ = **0,598 Å**
5. 0.75 pts	Le motif compte en propre **3 atomes de Cu** et **1 atome d'Ag**, donc **1 formule $AgCu_3$** Réseau de Bravais **: cubique primitif** (**cP**)
6. 1 pt	Cu et Ag sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube de côté a'. 2 rCu + 2 rAg = a'$\sqrt{2}$; a' = 2/$\sqrt{2}$ (r_{Cu} + r_{Ag}) a'= 2/$\sqrt{2}$ (1,278+1,445) = **3,851 Å**
7. 1.25 pts	$$compacité = \left(\frac{{}^{4}/_{3}\,\pi R_{Cu}^{3} * 3 + {}^{4}/_{3}\,\pi R_{Ag}^{3}}{a'^{3}}\right) = \mathbf{0,681}$$ Cette structure n'est donc pas compacte (compacité maximale : 74%)
8. 1 pt	$\rho\ = \frac{(3\,M_{Cu}+M_{Ag})}{N_a a'^3} = \frac{(3*63{,}546+107{,}87)}{6{,}022.10^{23}\times(3{,}851.10^{-8})^3}$ = **8,678 g.cm^{-3}**

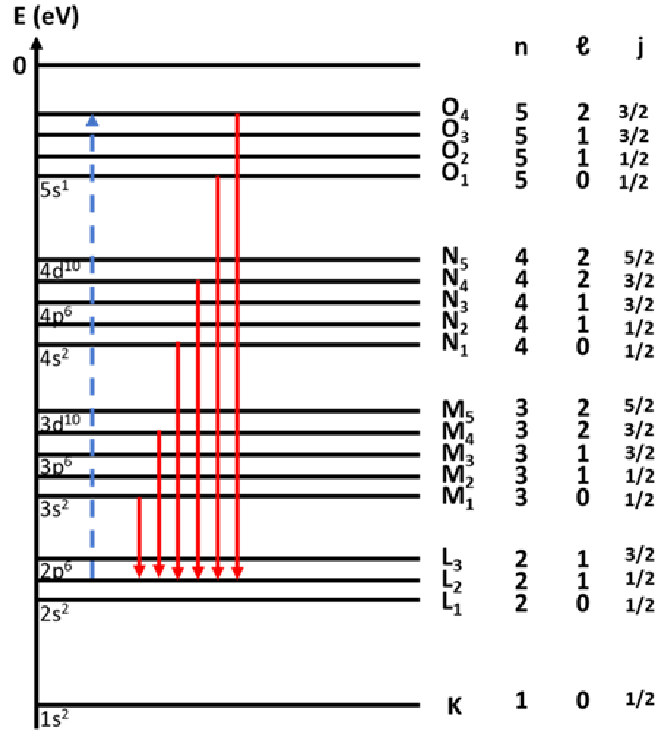
9. 1 pt	
10. 0.75 pts	**Réseau de Bravais : F** – Donc réseau **cubique toutes faces centrées** (cF– ions I^-) cF: 4 nœuds / maille, c'est-à-dire 4 motifs / maille & 4 AgI / maille **Donc Motif = 1 formule AgI**
11. 1 pt	$a^3 = \frac{4(M_{Ag}+M_I)}{N_A\rho} = \frac{4(107,87+126,90)}{6,022.10^{23}\times 5,69}$ $=2,742.10^{-22}$ donc **a = 6,496 Å**
12.	Ag^+ occupe les sites tétraédriques, **coordinence 4**
13.	$d_{Ag\text{-}I}$ = (1/4) diagonale du cube = $a\sqrt{3}/4$ = **2,813 Å**
II. 14.	La famille qui possède les caractéristiques d'angle α = β = γ = 90° et a = b ≠ c : est le **réseau tetragonal ou quadratique**
15. 1.25 pts	Réseau de Bravais = intérieur centré – donc **tI** – 8 sommets : 8 x 1/8 = 1 par maille. Le centre de la maille compte évidemment pour 1. Au total, cette maille possède 2 nœuds "en propre" **– Donc multiplicité : 2** $\rho_{réelle} = mult * motif * \left(\frac{M_{CuFeS_2}}{Na * V_{maille}}\right) = 2 * motif * \left(\frac{183,511}{6,022.10^{23} * 5,28^2.10,40.10^{-24}}\right) = \mathbf{4,20 g.cm^{-3}}$ Donc motif ≈ **2 formules chimiques $CuFeS_2$**
16. 1.25 pts	A partir de l'organisation proposée (**dans un cube** – ions "en propre") S : 8 x 1/8 =1 + 6 x 1/2 = 3 **Total : 4 S** Fe & Cu : 8 sites T / 2 en alternance donc **Total : 2 Fe & 2 Cu** La formule de la chalcopyrite est ainsi : **$Cu_2Fe_2S_4$** ce qui donne la formule stœchiométrique la plus simple suivante : **$CuFeS_2$**
17. 1.25 pts	$S \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \mathbf{3p^4} \Rightarrow \mathbf{S^{2-}}$ $Fe \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^6 4s^2} \Rightarrow \mathbf{Fe^{2+}}\ ou\ \mathbf{Fe^{3+}}$ $Cu \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^{10} 4s^1} \Rightarrow \mathbf{Cu^{2+}} ou\ \mathbf{Cu^{+}}$ $\Rightarrow \mathbf{CuFeS_2}$: $1\ \mathbf{Cu^{2+}} \mathbf{ou\ 1}\ \mathbf{Cu^{+}}$ & $1\ \mathbf{Fe^{2+}} \mathbf{ou\ 1}\ \mathbf{Fe^{3+}}$ & $\mathbf{2\ S^{2-}}$ **(Configuration la plus probable en …$3d^5$ pour Fe^{3+} & … $3d^{10}$ pour Cu^+)**
18. 2.75 pts	 (*Diff. prop. possibles d'occupation d'1 site T/2 + mesures complètes*)
19. 1.25 pts	$\rho_{approximée} = \left(\frac{2*M_{Cu+2*MFe+4*MS}}{Na*V_{maille\ cublique}}\right) = \left(\frac{367,022}{6,022.10^{23}*5,28^3.10^{-24}}\right) = \mathbf{4,14 g.cm^{-3}} < \rho_{réelle}$ ***du fait de l'approximation considérée***

Exercice 2.

1 1.75 pts	Liaison C-C impliquant 2 C hybridés sp3 Recouvrement axial sp3/sp3 Liaison σ Liaison C-C impliquant 2 C sp2 Recouvrement axial sp2/sp2 + latéral pz/pz Liaison $\sigma + \frac{1}{2}\pi$
2 1.75 pts	la>lb=lc car : liaison simple plus longue que liaison double c et b sont identiques car :  Accepter si utilisation de fragments sp^2
3 3 Pts	Tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont hybridés sp2 L'hybridation impose donc la géométrie selon le schéma ci-dessous.   Ainsi, tous les atomes C, N O et H sont donc tous coplanaires, la molécule est donc plane
4 0.75 pts	
5 1 pt	
6	$S_2O_4^{2-}$: no (S)= +III, no (O)=-II

1.75 pts	SO_3^{2-} : no (S) = +IV, no (O)=-II Oxydation : $S_2O_4^{2-} + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ SO_3^{2-} + 2\ e^- + 2\ H_2O$
7 1.25 pts	S : AX_3E pour les 2 
8 1.5 pts	Indigo (**C**): 1 :+I ; 2,+II et 3 : -II Leuco Indigo (**D**) 1' :+I ; 2'+I et 3' : -II
9	**C** + 2 e^- $\longrightarrow$ $\mathbf{D}^{2-}$
10	**C** + $S_2O_4^{2-} + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ SO_3^{2-} + 2\ H_2O$ + $\mathbf{D}^{2-}$
11 2 pts	 AX_2E_2   Moment dipolaire permanent intense: Interaction dipole-dipole Donneuse et Acceptrice de liaisons hydrogènes
12 0.75 pts	Pour O_2, no(O)=0 et pour H_2O no(O)=-II donc $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-$ $2D^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^- + 2C$
13 1.5 pts	 **Indigo** La molécule d'indigo contient peu de liaisons polarisées et elle présente des liaisons hydrogènes intramoléculaires (cf schéma). Celles-ci expliquent le peu d'interaction possible avec le solvant (l'eau). Une fois fixé dans le tissu, la faible solubilité garantit que l'indigo ne parte pas lors des lessives

Exercice 3

1 6pts	Ag (Z = 47) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$  Diagramme de Grotrian avec nom des niveaux/sous niveaux et (n, ℓ, j) Et transition de L2 à O4 Aucune émission possible impliquant les niveaux K et L_1 car ces niveaux sont pleins/occupés. Aucune émission possible impliquant le niveau L_3 car la transition qui irait de L_3 vers L_2 avec un Δn=0 n'est pas considérée Les émissions possibles impliquants le niveau L_2 sont (en rouge sur Gotrian) : L_2M_1 ; L_2M_4 ; L_2N_1 ; L_2N_4 ; L_2O_1 ; L_2O_4
2 2.5pt	On cherche le numéro atomique Z de l'élément X le plus lourd tel que : $E_{KL3}^{Ag} \geq \lvert E_K^X \rvert$ Avec Moseley sur une transition d'absorption du niveau K, on a avec la « double pente » $\dfrac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{\lvert E_K^{Mo}\rvert}}{Z_{Ag} - Z_{Mo}} = \dfrac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{\lvert E_K^{X}\rvert}}{Z_{Ag} - Z_{X}}$ soit $\frac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{\lvert E_K^{Mo}\rvert}}{Z_{Ag} - Z_{Mo}} \geq \frac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{E_{KL3}^{Ag}}}{Z_{Ag} - Z_{X}}$ on trouve $Z_X \geq 44.03$
3 1pt	On remarque que le métal M correspond au molybdène car $\lambda_{KL2}^{\boldsymbol{M}} = 0.7137$ Å correspond au calcul de $\lambda_{KL2}^{\boldsymbol{Mo}} = \frac{12400}{-2625+20000}$ $\lambda_{KL3}^{\boldsymbol{M}} = 0.7094$ Å correspond au calcul de $\lambda_{KL3}^{\boldsymbol{Mo}}$ $\lambda_{KM2,3}^{\boldsymbol{M}} = 0.6327$ Å correspond au calcul de $\lambda_{KM23}^{\boldsymbol{Mo}}$
4 2.5pts	Pour filtrer $\lambda_{KM2,3}^{M}$ par rapport aux autres raies λ_{KL2}^{M} et λ_{KL3}^{M} avec du zirconium, il faut : $\lambda_{KM2,3}^{M} > \lambda_K^{Zr} > \lambda_{KL3}^{M} > \lambda_{KL2}^{M}$ On calcul λ_K^{Zr} en utilisant Moseley avec la méthode « double pente » $\dfrac{\sqrt{1/\lambda_K^{Ag}} - \sqrt{1/\lambda_K^{Mo}}}{Z_{Ag} - Z_{Mo}} = \dfrac{\sqrt{1/\lambda_K^{Ag}} - \sqrt{1/\lambda_K^{Zr}}}{Z_{Ag} - Z_{Zr}}$ Soit λ_K^{Zr}=0.6896 Å Donc le zirconium peut servir de filtre **<u>Ou bien</u>** en raisonnant avec l'énergie : $\lvert E_{KM2,3}^{M}\rvert < \lvert E_K^{Zr}\rvert < \lvert E_{KL3}^{M}\rvert < \lvert E_{KL2}^{M}\rvert$ On calcul E_K^{Zr} en utilisant Moseley $\frac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{\lvert E_K^{Mo}\rvert}}{Z_{Ag} - Z_{Mo}} = \frac{\sqrt{\lvert E_K^{Ag}\rvert} - \sqrt{\lvert E_K^{Zr}\rvert}}{Z_{Ag} - Z_{Zr}}$ Soit E_K^{Zr} =-17 982 eV

5 1pt	On applique Beer Lambert : $I = I_0 e^{-\mu\,\ell}$ Soit $(1-0.9128) = 1\,e^{-\mu\,50.10^{-4}}$ Donc $\mu = 487{,}9\ cm^{-1}$
6 1.5pt	Avec la traversée en A : $0.0258 = 1\,e^{-133\,\ell_A}$ soit $\ell_A = 275{,}0\ \mu m$ Avec la traversée en B : $0.07 = 1\,e^{-133\,\ell_B}$ soit $\ell_B = 199{,}9\mu m$ Donc $h_1 = \ell_A - \ell_B = 75{,}1\mu m$ Autre méthode $\left.\begin{array}{l} \frac{I_A}{I_0} = 0{,}0258 = e^{-\mu_{Mo}(h_1+L)} \\ \frac{I_B}{I_0} = 0{,}07 = e^{-\mu_{Mo}L} \end{array}\right\}$ $\frac{0{,}0258}{0{,}07} = e^{-\mu_{Mo}h_1}$ soit $h_1 = 75{,}1\ \mu m$
7 3 pts	Avec la traversée en A : $0.0258 = 1\,e^{-133\,\ell_A}$ soit $\ell_A = 275{,}0\ \mu m$ (Compter 0.5 point si non déjà compté à la question précédente) *Avec la traversée en C, on peut raisonner en 2 étapes D'abord traverse de Ag : $I_{Ag} = 1e^{-\mu_{Ag}l_{Ag}}$ puis de Mo : $I_{Mo} = I_{Ag}e^{-\mu_{Mo}l_{Mo}}$ Donc $0.0191 = 1\,e^{-133\,\ell_{Mo}-193\ell_{Ag}}$ *On peut exprimer $\ell_{Mo} = \frac{-ln0.0191\ -\ 193\ell_{Ag}}{133}$ (ou de façon similaire exprimer ℓ_{Ag}) *On peut poser : $\ell_A = 275{,}0\mu m = \ell_{Ag} + \ell_{Mo}$ D'où $\ell_A = 0{,}0275cm = \ell_{Ag} + \frac{-ln0.0191\ -\ 193\ell_{Ag}}{133}$ Soit $\ell_{Ag} = \frac{\frac{-ln0.0191}{133} - 0.0275}{\frac{193}{133} - 1} = 0{,}005009cm = 50{,}09\mu m = h_2$ Autre méthode $\left.\begin{array}{l} \frac{I_A}{I_0} = 0{,}0258 = e^{-\mu_{Mo}(h_2+l_{Mo})} \\ \frac{I_B}{I_0} = 0{,}0191 = e^{-\mu_{Mo}l_{Mo}-\mu_{Ag}h_2} \end{array}\right\}$ $\frac{0{,}0258}{0{,}0191} = e^{-\mu_{Mo}h_2+\mu_{Ag}h_2}$ soit $h_2 = 50\ \mu m$