

EC Chimie 1 – EFS - Durée : 3h

Tout document est interdit. Toutes calculatrices autorisées.

Les réponses doivent être justifiées. Barème donné à titre indicatif. Les exercices sont indépendants
Données générales :

 Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

| Eléments | H | C | N | O | S | Fe | Cu | Zr | Mo | Ag | I |
|--------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Z | 1 | 6 | 7 | 8 | 16 | 26 | 29 | 40 | 42 | 47 | 53 |
| M (g.mol ⁻¹) | 1,008 | 12,011 | 14,007 | 15,999 | 32,060 | 55,845 | 63,546 | 41,224 | 95,951 | 107,870 | 126,900 |
| χ (Pauling) | 2,22 | 2,55 | 3,04 | 3,44 | 2,58 | 1,83 | 1,90 | 1,40 | 1,80 | 1,93 | 2,66 |

 On pourra utiliser sans démonstration la relation $E(\text{eV}) = 12400 / \lambda(\text{\AA})$

 Loi de Moseley : $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$

 Loi de Beer-Lambert : $I = I_0 e^{-\mu \ell}$

Règles de sélection pour les transitions entre niveaux d'énergie : seules sont permises les raies vérifiant :

 $\Delta \ell = \pm 1$ et $\Delta j = 0$ ou ± 1 , et on prendra $\Delta n \neq 0$
Exercice 1 : Etude cristallographique de l'argent (Ag), du Cuivre (Cu) et de quelques-uns de leurs composés (24 pts)
Les deux parties (I & II) de cet exercice peuvent être traitées indépendamment l'une de l'autre.
Partie I- L'argent métallique (Ag) cristallise selon un réseau cubique toutes faces centrées (empilement compact avec un motif constitué d'un seul atome), de paramètre de maille égal à 4,086 Å.

- Dessinez la maille cristalline de cette structure. Vous ferez apparaître sur un deuxième schéma la position d'un axe de symétrie de chaque ordre présent et vous indiquerez leur nombre.
- Déterminez la coordinence de l'atome d'Ag. Vous justifierez votre réponse à l'aide d'un schéma adapté.
- Calculez le rayon métallique de l'atome d'Ag, à 10^{-3} Å près.
- A l'aide d'un plan de coupe judicieusement choisi, déterminez et calculez le rayon théorique maximum (R_X) d'un atome X pour qu'il puisse occuper sans déformation, un site octaédrique.

Ag peut former de nombreux alliages métalliques, notamment avec le cuivre (Cu). Considérons alors un alliage de substitution basé sur la maille d'Ag métallique décrite précédemment où des atomes de Cu (de rayon atomique égal à 1,278 Å) ont remplacé ceux d'Ag aux centres des faces du cube.

- Indiquez la composition du motif en la justifiant et le mode de réseau de cet alliage.
- En admettant une tangence des atomes sur la diagonale d'une face du cube, calculez le paramètre de la maille cristalline dans cet alliage à 10^{-3} Å près. Un schéma permettra d'illustrer votre raisonnement.
- Calculez la compacité de cet alliage. Commentez cette valeur.
- Calculez la masse volumique de cet alliage à $10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ près.

Sous sa forme ionique, Ag^+ peut également être associé à des halogénures. Nous nous intéresserons dans la suite de cet exercice à l'iodure d'argent (AgI) de masse volumique $\rho = 5,690 \text{ g.cm}^{-3}$, qui cristallise selon une maille cubique. Les coordonnées réduites des ions présents dans cette maille sont les suivantes :

- Ag^+ : $(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4})$

- I^- : $(0; 0; 0)$, $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$, $(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$

9. Dessinez la maille cristalline de cette structure en faisant apparaître tous les ions.
10. Précisez la composition du motif (nombre de « formules » AgI) ainsi que le mode de réseau.
11. Calculez le paramètre de maille. La valeur obtenue sera donnée avec une précision de 10^{-3} \AA .
12. Identifiez la coordinence des cations Ag^+ vis-à-vis des anions I^- dans cette structure cristalline. Justifiez votre réponse en fonction de la position et des arrangements des ions.
13. Calculez la distance d séparant les centres de deux ions de charges opposées les plus proches dans la structure cristalline. Donnez la valeur d avec une précision de 10^{-3} \AA .

Partie II- La chalcopryrite (de formule brute CuFeS_2) est le principal minerai de Cu dans le monde. Sa structure cristalline peut être décrite comme suit :

- Elle appartient à un réseau de Bravais intérieur centré (I).
- Ses paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 5,28 \text{ \AA}$, $c = 10,40 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sa masse volumique est : $\rho = 4,20 \text{ g.cm}^{-3}$.

14. Déterminez la famille cristalline de la chalcopryrite.
15. Précisez la composition du motif en nombre de formules CuFeS_2 dans ce mode de réseau I.

En supposant en première approximation que le paramètre $c \approx 2a$, la structure cristalline de la chalcopryrite peut alors être assimilée à 2 cubes identiques superposés d'arête égale au paramètre $a = 5,28 \text{ \AA}$ où pour chaque cube :

- Les ions soufre (S) occupent les sommets et les centres des faces.
- Dans la structure formée par les ions soufre, un site tétraédrique sur deux est occupé. Les sites occupés le sont alternativement par les ions cuivre (Cu) et fer (Fe).

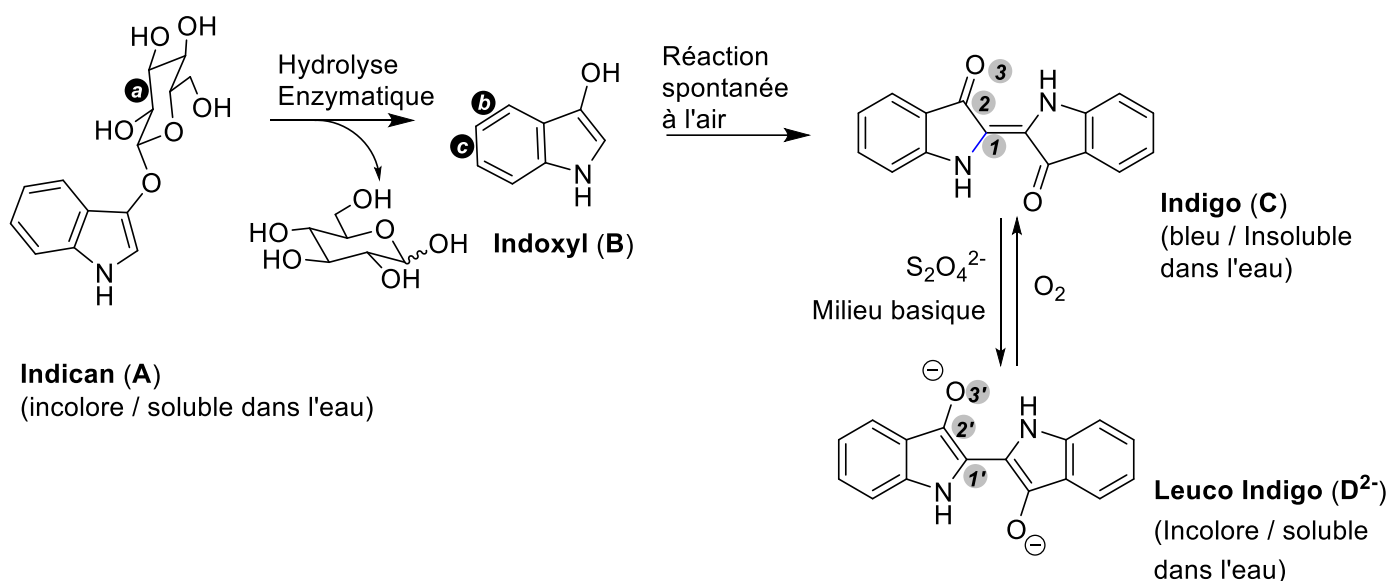
16. A partir des informations précédentes, démontrez en précisant votre raisonnement que la formule chimique la plus simple de la chalcopryrite est CuFeS_2 .
17. Dans cette formule chimique CuFeS_2 , quelles charges ioniques de Cu, Fe et S pouvez-vous proposer ? Justifiez votre réponse, en utilisant notamment la configuration électronique de ces éléments.
18. Représentez sur une figure la disposition de l'ensemble des ions, en respectant les éventuelles tangences, dans un plan qui coupe le cube en deux parties égales selon la grande diagonale du cube. La figure sera complètement légendée.
19. Calculez la masse volumique de cette structure approximée et comparez la valeur obtenue à celle de la chalcopryrite indiquée dans l'énoncé en début de partie II.

Exercice 2 : Indigo (18, 5 pts)

L'indigo (**C**) est la molécule qui est utilisée en teinture pour teindre les blue-jeans. Elle est majoritairement produite chimiquement à partir de produits pétroliers mais elle peut aussi être produite à partir d'une plante, l'indigotier, de laquelle peut être extrait un précurseur : l'indican (**A**).

L'hydrolyse de l'indican (**A**) donne l'indoxyl (**B**). Celui-ci dimérise spontanément à l'air pour donner l'indigo (**C**) qui est insoluble dans l'eau. Afin de pouvoir se fixer sur la fibre des tissus, il convient de faire réagir l'indigo (**C**) avec le dithionite ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) en milieu basique pour obtenir sa forme soluble le leuco indigo (**D**²⁻). Ensuite, lorsque le tissu est

chargé de leuco indigo (D^{2-}), il suffit alors d'exposer le tissu à l'oxygène (O_2) de l'air pour voir apparaître la couleur bleue de l'indigo (C) que vous connaissez.



1. Pour les liaisons **a** sur l'indican (**A**) et **b** de l'indoxyl (**B**) : donnez l'état d'hybridation des atomes de carbone impliqués, le type de recouvrement observé et conclure sur la nature de ces liaisons.
2. Comparez en le justifiant les longueurs des liaisons **a**, **b** et **c**.
3. Donnez l'état d'hybridation de tous les atomes de carbone et d'oxygène de l'indigo (**C**). Dans cette structure, sachant que l'azote est hybridé sp^2 , indiquez les atomes qui sont coplanaires. Que pouvez-vous en conclure concernant la géométrie globale de la molécule ?
4. La transformation en leuco indigo (D^{2-}) implique le couple sulfite/dithionite ($SO_3^{2-}/S_2O_4^{2-}$). Ecrivez la structure de Lewis la plus probable de ces deux ions sachant qu'ils ne sont pas cycliques et qu'aucune liaison O-O n'est présente dans ces structures (SO_3^{2-} et $S_2O_4^{2-}$).
5. Pour SO_3^{2-} , indiquez si plusieurs formules mésomères limites existent et représentez l'hybride de résonance.
6. Donnez les nombres d'oxydation des atomes et écrivez la demi-réaction de transformation des ions $S_2O_4^{2-}$ en SO_3^{2-} équilibrée en milieu basique en précisant s'il s'agit, en le justifiant, d'une demi-réaction d'oxydation ou d'une réduction.
7. Dessinez en trois dimensions ces deux ions (SO_3^{2-} et $S_2O_4^{2-}$) en indiquant la valeur des angles O-S-O observés.
8. Pour l'indigo (**C**) et le leuco indigo (D^{2-}), donnez les nombres d'oxydation des atomes respectivement numérotés **1**, **2** et **3** (C, C et O) et **1'**, **2'** et **3'** (C, C et O).
9. En utilisant les abréviations **C** pour Indigo et D^{2-} pour le Leuco indigo, écrivez la demi-réaction correspondante (attention, notez que les molécules d'indigo (**C**) et leuco indigo (D^{2-}) sont symétriques).
10. Ecrivez la réaction globale de transformation de l'indigo (**C**) en leuco indigo (D^{2-}) en présence de dithionite et en milieu basique.
11. Expliquez à l'aide d'un schéma la polarité de la molécule d'eau (H_2O) et donnez les deux principaux types d'interaction intermoléculaire qu'elle peut engager (vous les ferez apparaître sur deux schémas).
12. En partant des nombres d'oxydation, écrivez la demi-réaction de transformation d' O_2 en H_2O en milieu basique et donnez la réaction globale qui transforme le leuco-indigo (D^{2-}) en indigo (**C**) en présence d' O_2 .
13. Qu'est ce qui explique que l'indigo (**C**) soit insoluble dans l'eau ? Pourquoi est-ce un avantage pour l'utilisation visée ?

Exercice 3 : RX (17,5 pts)

Tableau 1 donnant les 12 premiers niveaux d'énergie du molybdène (Mo) et de l'argent (Ag) en eV.

| | E_K | E_{L1} | E_{L2} | E_{L3} | E_{M1} | E_{M2} | E_{M3} | E_{M4} | E_{M5} | E_{N1} | E_{N2} | E_{N3} |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mo | - 20 000 | - 2 866 | - 2 625 | - 2 520 | - 505,0 | - 410,0 | - 392,0 | - 230,0 | - 227,0 | - 62,00 | - 35,00 | - 34,00 |
| Ag | - 25 514 | - 3 806 | - 3 524 | - 3 351 | - 718,0 | - 602,0 | - 571,0 | - 373,0 | - 367,0 | - 95,00 | - 63,00 | - 56,00 |

Tableau 2 donnant les coefficients d'absorption μ (en cm^{-1}) du molybdène (Mo) et de l'argent (Ag) pour différentes longueurs d'onde caractéristiques d'un métal M.

| | μ_{Mo} | μ_{Ag} |
|--|------------|------------|
| $\lambda_{KL2}^M = 0.7137 \text{ \AA}$ | 226,0 | 331,0 |
| $\lambda_{KL3}^M = 0.7094 \text{ \AA}$ | 221,0 | 325,0 |
| $\lambda_{KM2,3}^M = 0.6327 \text{ \AA}$ | 133,0 | 193,0 |

Toutes les questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres

1. Donnez la configuration électronique de l'argent.

Un électron sur le sous-niveau d'énergie L_2 de l'argent est amené par une excitation adéquate au sous-niveau d'énergie O_4 . Représentez cette transition sur un diagramme de Grotrian complètement légendé.

En partant de cet état excité de l'argent avec les niveaux ou sous-niveaux partiellement ou totalement occupés par des électrons, vous discuterez et vous représenterez sur le diagramme de Grotrian toutes les transitions d'émission observées impliquant les niveaux et/ou sous-niveaux électroniques K, L_1 , L_2 et L_3 .

2. Si on utilisait la radiation λ_{KL3}^{Ag} de l'argent pour provoquer la fluorescence X d'autres éléments grâce à l'ionisation de leur niveau K, quelle serait la valeur du numéro atomique de l'élément le plus lourd que l'on pourrait analyser ?

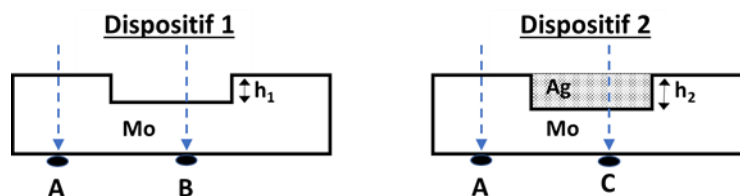
Avec une anticathode d'argent utilisée sous une tension de 26,00 kV, un métal M est analysé par fluorescence X et donne les radiations suivantes λ_{KL2}^M ; λ_{KL3}^M ; $\lambda_{KM2,3}^M$ (voir valeurs du tableau 2).

3. Quel est le numéro atomique du métal M ?

4. On dispose d'un filtre en zirconium (Zr). Pourrait-on utiliser ce filtre pour filtrer $\lambda_{KM2,3}^M$ par rapport aux autres raies λ_{KL2}^M et λ_{KL3}^M ?

5. Quel est le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) d'un filtre en zirconium (Zr) d'épaisseur de 50,00 μm pour que l'intensité de la raie $\lambda_{KM2,3}^M$ soit atténuée de 91,28 % ?

On souhaite trouver les profondeurs h_1 et h_2 dans une feuille en molybdène sur les deux dispositifs suivants :



6. Dispositif 1. En utilisant la raie $\lambda_{KM2,3}^M$, lors d'une première mesure après traversée en A on observe une perte d'intensité de 97,42%. Lors d'une deuxième mesure après traversée en B on observe une perte d'intensité de 93,00%. Quelle est la profondeur « h_1 » ?

7. Dispositif 2. En utilisant la raie $\lambda_{KM2,3}^M$ lors d'une première mesure après traversée en A on observe une perte d'intensité de 97,42%. Lors d'une deuxième mesure après traversée en C on observe une perte d'intensité de 98,09%. Quelle est la profondeur « h_2 » ?