

EC Architecture de la matière – EFS - Durée : 3h

Tout document est interdit. Toutes calculatrices non connectées autorisées.
Barème donné à titre indicatif. Les réponses doivent être justifiées.
Les résultats seront donnés avec le nombre de chiffres significatifs appropriés.

Données

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

Loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \exp(-\mu x)$ avec μ le coefficient d'absorption linéique et x l'épaisseur

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

Règles de sélection : $\Delta \ell = \pm 1$ et $\Delta j = 0$ ou ± 1

Relation liant E et λ : $E(eV) = 12400/\lambda(\text{Å})$

Électronégativité (Pauling) **Tableau périodique des éléments**

Masse atomique

1 2,1 H 1,008																	2 - He 4,00
3 1,0 Li 6,94	4 1,5 Be 9,01											5 2,0 B 10,81	6 2,5 C 12,01	7 3,0 N 14,01	8 3,5 O 16,00	9 4,0 F 19,00	10 - Ne 20,18
11 0,9 Na 22,99	12 1,2 Mg 24,31											13 1,5 Al 26,98	14 1,8 Si 28,09	15 2,1 P 30,97	16 2,5 S 32,07	17 3,0 Cl 35,45	18 - Ar 39,95
19 0,8 K 39,10	20 1,0 Ca 40,08	21 1,3 Sc 44,96	22 1,5 Ti 47,87	23 1,6 V 50,94	24 1,6 Cr 52,00	25 1,5 Mn 54,94	26 1,8 Fe 55,85	27 1,8 Co 58,93	28 1,8 Ni 58,69	29 1,9 Cu 63,55	30 1,6 Zn 65,38	31 1,6 Ga 69,72	32 1,8 Ge 72,63	33 2,0 As 74,92	34 2,4 Se 78,96	35 2,8 Br 79,90	36 3,0 Kr 83,80
37 0,8 Rb 85,47	38 1,0 Sr 87,62	39 1,2 Y 88,91	40 1,4 Zr 91,22	41 1,6 Nb 92,91	42 1,8 Mo 95,96	43 1,9 Tc [98]	44 2,2 Ru 101,07	45 2,2 Rh 102,91	46 2,2 Pd 106,42	47 1,9 Ag 107,87	48 1,7 Cd 112,41	49 1,7 In 114,82	50 1,8 Sn 118,71	51 1,9 Sb 121,76	52 2,1 Te 127,60	53 2,5 I 126,90	54 2,6 Xe 131,29
55 0,7 Cs 132,91	56 0,9 Ba 137,33	57-71 []	72 1,3 Hf 178,49	73 1,5 Ta 180,95	74 1,7 W 183,84	75 1,9 Re 186,21	76 2,2 Os 190,23	77 2,2 Ir 192,22	78 2,2 Pt 195,08	79 2,4 Au 196,97	80 1,9 Hg 200,59	81 1,8 Tl 204,38	82 1,9 Pb 207,2	83 1,9 Bi 208,98	84 2,0 Po [209]	85 2,2 At [210]	86 - Rn [222]
87 0,7 Fr [223]	88 0,9 Ra [226]	89-103 []	104 - Rf [267]	105 - Db [268]	106 - Sg [271]	107 - Bh [272]	108 - Hs [277]	109 - Mt [276]	110 - Ds [281]	111 - Rg [280]	112 - Cn [285]	113 - Uut [284]	114 - Fl [289]	115 - Uup [288]	116 - Lv [293]	117 - Uus [294]	118 - Uuo [294]

© 2012, Clovis DARRIGAN - Anima-Science / www.darrigan.net - www.anima-science.fr

57 1,1 La 138,91	58 1,1 Ce 140,12	59 1,1 Pr 140,91	60 1,1 Nd 144,24	61 1,2 Pm [145]	62 1,2 Sm 150,36	63 1,1 Eu 151,96	64 1,2 Gd 157,25	65 1,2 Tb 158,93	66 1,2 Dy 162,50	67 1,2 Ho 164,93	68 1,2 Er 167,26	69 1,2 Tm 168,93	70 1,2 Yb 173,05	71 1,3 Lu 174,97
89 1,1 Ac [227]	90 1,3 Th 232,04	91 1,5 Pa 231,04	92 1,7 U 238,03	93 1,3 Np [237]	94 1,3 Pu [244]	95 1,3 Am [243]	96 1,3 Cm [247]	97 1,3 Bk [247]	98 1,3 Cf [251]	99 1,3 Es [252]	100 1,3 Fm [257]	101 1,3 Md [258]	102 1,5 No [259]	103 - Lr [262]

Partie I (18 pts)

Exercice I : Etude et représentation de composés polyatomiques

1) Recopiez et complétez sur votre copie le tableau ci-après. Vous présenterez vos justifications en quelques lignes en dehors du tableau.

Composé	ClO_4^-	H_2S	GaI_3
Configuration électronique de la couche de valence des différents atomes			
Représentation de LEWIS			
Formule de Gillespie (VSEPR)			
Représentation spatiale (3D) avec éventuelles charges formelles et angles de liaison théoriques			
Existence d'un moment dipolaire global (oui/non)			

2) Etudions maintenant d'autres **composés polyatomiques contenant au moins un atome d'oxygène O**.

Précision : Aucun des composés polyatomiques étudiés dans cette question n'est cyclique.

- Ecrivez la forme de Lewis de la molécule d'ozone O_3 , puis indiquez la formule de Gillespie, la géométrie autour de l'atome central et précisez les éventuelles formes mésomères, ainsi que l'hybride de résonance.
- Pour les molécules O_2 , O_3 , et H_2O_2 , attribuez et justifiez les longueurs des liaisons oxygène-oxygène suivantes : 1,21 Å / 1,28 Å / 1,47 Å.
- Indiquez les nombres d'oxydation de l'oxygène au sein des 3 molécules suivantes : F_2O_2 , OF_2 et H_2O_2 .

3) Le **m-Crésol** (Figure 1), également appelé 3-méthylphénol, est un composé organique de formule $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$. C'est un liquide incolore et visqueux qui est utilisé comme intermédiaire réactionnel dans la production d'autres produits chimiques dans de nombreux secteurs industriels. La figure 1 propose une formule de Lewis incomplète.

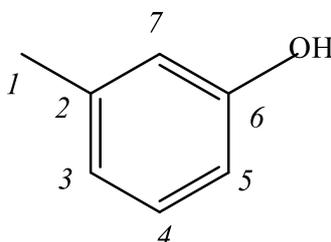
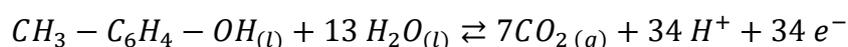


Figure 1

- Complétez la formule de LEWIS avec tous les atomes
- Quel est le type d'hybridation de chacun des atomes 1, 2 et 3. Comparez la longueur des liaisons C3-C4 et C4-C5 dans le cycle en discutant des recouvrements.
- Justifiez si la libre rotation autour de la liaison C1-C2 est possible ou non ?

Dans certaines conditions, le m-crésol réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau ($\text{O}_2(\text{aq})$) pour former du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau à l'état liquide. Les deux couples redox impliqués lors de cette **réaction d'oxydo-réduction** sont : $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{(\text{l})}/\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. L'une des demi-équations est la suivante :



- Ecrivez en milieu acide l'autre demi-réaction mettant en jeu le couple $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$. Identifiez les nombres d'oxydation utiles, ainsi que les formes oxydées et réduites.
- Ecrivez la réaction globale d'oxydoréduction. Identifiez à quelles demi-réactions correspondent l'oxydation et la réduction.

Partie II

Le palladium ($Z = 46$) est un métal de transition. Ce métal est particulièrement intéressant d'un point de vue transition énergétique car il possède une forte affinité avec l'hydrogène gazeux ce qui permet d'envisager son utilisation pour le stockage ou la filtration de ce gaz.

Exercice II – Etude de l'émission RX d'une anticathode au palladium (20 pts)

Dans cet exercice, nous nous concentrerons uniquement sur les raies de la **série L** du palladium (Pd) (**raies émises lors d'une transition dont le niveau d'arrivée est un sous-niveau de la couche L**). En effet, le niveau K du palladium étant trop profond énergétiquement, il sera difficile de l'ioniser et donc d'observer des raies de la série K.

Le tableau suivant regroupe des données utiles pour la résolution de l'exercice :

Elément	Si	S	Ti	Fe	Y	Mo	Ru
Z	14	16	22	26	39	42	44
ρ (g.cm ⁻³)	2,3	2,0	4,6	7,9	4,5	10,2	12,2
E_K (eV)	- 1 839	- 2 472	- 4 965	- 7 114	- 17 039	- 20 000	- 22 117
E_{L_1} (eV)	- 149	- 229	- 564	- 846	- 2 373	- 2 866	- 3 224
E_{L_2} (eV)	- 100	- 165	- 461	- 723	- 2 155	- 2 625	- 2 967
E_{L_3} (eV)	- 99	- 164	- 455	- 710	- 2 080	- 2 520	- 2 838

Z : Numéro Atomique ; ρ : masse volumique ; E_K , E_{L_1} , E_{L_2} et E_{L_3} : l'énergie des niveaux K, L_1 , L_2 et L_3

- 1) Donnez la structure électronique complète du palladium.
- 2) Représentez sur un diagramme de Grotrian l'ensemble des sous-niveaux jusqu'au dernier occupé en précisant la valeur des nombres quantiques (n , l et j) ainsi que le nom des sous-niveaux. Vous indiquerez sur le diagramme (en précisant leur dénomination) l'ensemble des raies d'émission possibles impliquant le sous-niveau L_1 dans le palladium.
- 3) Quelles transitions entre la couche O et les sous-couches L sont théoriquement possibles ? Expérimentalement, aucune raie d'émission correspondant à une transition entre la couche O et les sous-couches L n'est observée. Par rapport à votre réponse à la question 1), quelle nouvelle structure électronique de l'atome de palladium en accord avec l'observation expérimentale pouvez-vous proposer ?
- 4) En détaillant clairement votre démarche, donnez la tension d'accélération minimale nécessaire du tube RX pour observer l'ensemble des raies de la série L émises par l'anticathode au Pd.
- 5) Dans le spectre d'émission du palladium obtenu sous un flux d'électrons incidents de 20,0 keV, quatre raies correspondant à des transitions vers le niveau L_1 sont observées. Les énergies de certains sous-niveau mis en jeu dans ces transitions étant très proches, ces 4 raies sont regroupées en 2 doublets dont les longueurs d'onde sont : 3,49 Å et 4,05 Å. Identifiez à quelles transitions correspondent ces raies. Déduisez-en l'énergie des niveaux du palladium impliqués dans ces transitions.
- 6) Représentez les spectres de RX émis par le palladium sous un flux d'électrons incidents de 2,50 keV et de 5,00 keV. Vous vous limiterez aux transitions vers le niveau L_1 . Vous donnerez, en justifiant votre démarche, les valeurs des longueurs d'onde caractéristiques de ces spectres.
- 7) On souhaite filtrer les raies du palladium décrites à la question 5 afin d'obtenir de manière majoritaire la raie de plus grande longueur d'onde. Parmi les éléments du tableau, lequel ou

lesquels sont susceptibles d'être utilisés en tant que filtre ? Justifiez votre raisonnement graphiquement en décrivant les phénomènes mis en jeu.

- 8) On se propose d'utiliser un matériau M d'épaisseur $10,0 \mu\text{m}$ en tant que filtre dont le coefficient d'absorption est de $23\,177 \text{ cm}^{-1}$ pour la longueur d'onde de la raie la plus absorbée λ_1 et de $18\,302 \text{ cm}^{-1}$ pour la longueur d'onde de la raie la moins absorbée λ_2 .

Soit $I_{0,1}$ l'intensité initiale de la raie la plus absorbée et $I_{0,2}$ l'intensité initiale de la raie la moins absorbée. Avant filtration, l'intensité totale $I_{0,tot}$ est composée pour un tiers de la raie λ_1 et pour deux tiers de la raie λ_2 . Déterminez la proportion de l'intensité des raies λ_1 et λ_2 (c'est-à-dire les rapports $\frac{I_1}{I_{tot}}$ et $\frac{I_2}{I_{tot}}$) dans l'intensité totale I_{tot} après passage du filtre.

Exercice III – Etude cristallographique du palladium : éponge à hydrogène (22 pts)

Le palladium ($M = 106,42 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans une structure cubique toutes faces centrées dont le motif est constitué d'un atome et dont l'empilement est compact. La masse volumique du palladium est alors de $12,02 \text{ g.cm}^{-3}$.

- 1) Déterminez les paramètres de la maille.
- 2) Proposez un schéma qui permette de mettre en évidence la coordinence du palladium, coordinence que vous préciserez.
- 3) Déterminez le rayon du palladium.
- 4) Représentez les positions des différents types de sites interstitiels formés par l'empilement des atomes (un schéma de maille par type de sites interstitiels). Donnez les coordonnées réduites des positions des atomes de palladium et de celles des sites interstitiels.
- 5) Pour chaque type de sites interstitiels, quelle serait la coordinence d'une espèce qui s'y insérerait ? Illustrez vos réponses sur vos schémas.

Le palladium peut accueillir de l'hydrogène par insertion dans sa structure cristalline. Deux phases cristallines du palladium sont alors observées, toutes les deux cubiques toutes faces centrées : la phase α pour laquelle $a_\alpha = 3,89 \text{ \AA}$ aux faibles proportions d'hydrogène, la phase β pour laquelle $a_\beta = 4,02 \text{ \AA}$ aux fortes proportions d'hydrogène. La proportion d'hydrogène est définie par le rapport des quantités de matière H/Pd dans le système hydrogène-palladium. Le rayon atomique de l'hydrogène est $R(\text{H}) = 0,530 \text{ \AA}$, la molécule H_2 a $0,740 \text{ \AA}$ comme rayon équivalent.

- 6) Selon vous, sous quelle forme (atomique (H) ou diatomique (H_2)) l'hydrogène est-il inséré dans le réseau cristallin du palladium de la phase α ? Vous présenterez rigoureusement les différentes étapes de votre raisonnement et vos calculs, en vous aidant de schéma(s) si besoin.

Dans la phase β , l'hydrogène atomique s'insère dans les sites octaédriques de la maille de palladium. La plus grande proportion d'hydrogène qu'il est possible d'insérer dans la variété β correspond à un rapport moyen H/Pd = 0,7.

- 7) Quelle est la proportion des sites interstitiels alors occupés ?
- 8) Quelle est la compacité de la maille dans ces conditions ?
- 9) Quelle est la masse volumique du système hydrogène-palladium obtenu ? Comparez votre résultat à la masse volumique du palladium, expliquez.

Considérons un système hydrogène-palladium dans lequel le rapport moyen H/Pd est égal à 0,5.

- 10) Proposez une représentation de la maille moyenne.