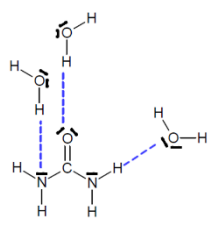

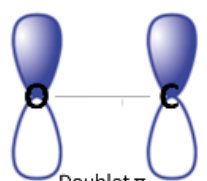

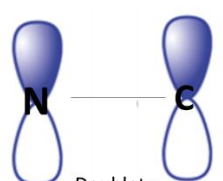
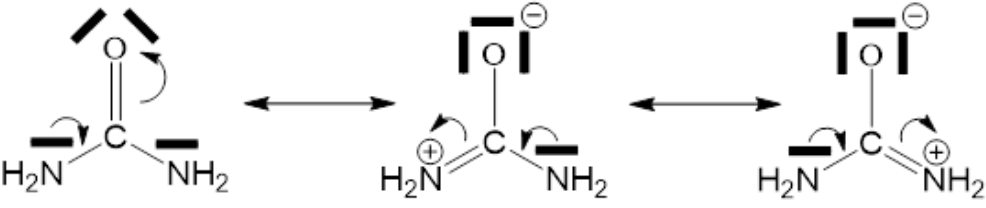
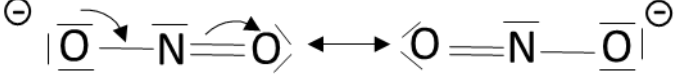
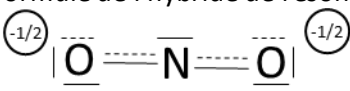
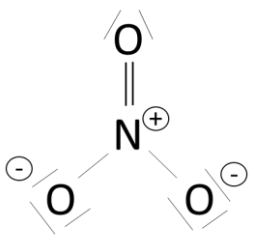
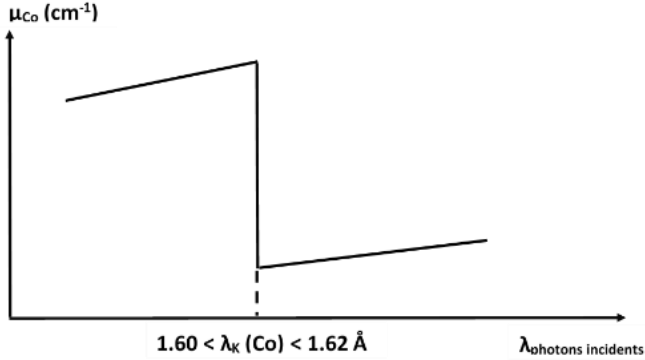




<p>5. 1.5</p>	<p>Des liaisons H peuvent s'établir entre la molécule d'eau et la molécule d'urée</p>  <p>exemples de liaison Hydrogène formées</p> <p>La liaison H est une attraction électrostatique entre un H (lié à un élément très électronégatif (F, N ou O)) et le doublet non liant d'un autre atome F, N ou O.</p> <p>Figure représentant au moins une liaison H</p> <p>Conclusion : du fait de ces interactions intermoléculaires, l'urée se solubilise très bien dans l'eau.</p> <p>(Si seules interactions van der Waals de type Keesom données, alors compter 0.75 pt)</p>	<p>0.25</p> <p>1</p> <p>0.25</p>
<p>6. 0.5</p>	<p>O : <math>sp^2</math> C : <math>sp^2</math></p>	<p>0,25 0.25</p>
<p>7. 1.75</p>	<p>Nature de la liaison C=O :</p> <p>Orbitales mises en jeu pour C comme pour O : il y a 3 orbitales hybrides <math>sp^2</math> dans un même plan formées lors d'une hybridation entre l'orbitale s et 2 orbitales p. Et il y a une orbitale p non hybridée perpendiculaire au plan des orbitales hybrides.</p> <p>Liaison <math>\sigma</math> : recouvrement axial orbitale <math>sp^2</math> de O avec orbitale <math>sp^2</math> de C</p>  <p>Doublet <math>\sigma</math> Recouvrement axial entre deux orbitales hybrides</p> <p>Liaison <math>\pi</math> : recouvrement latéral orbitale pz de O avec orbitale pz de C</p>  <p>Doublet <math>\pi</math> Recouvrement latéral entre deux orbitales non hybridées</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.5</p> <p>0.25</p> <p>0.5</p>
<p>8. 1.75</p>	<p>Géométrie de N selon Gillespie : <math>AX_3E_1</math></p> <p>Hybridation de N attendue selon Gillespie : <math>sp^3</math></p> <p>Comme l'angle HNC est proche de <math>120^\circ</math>, on déduit que la géométrie autour de l'azote est de type trigonale plane et donc l'hybridation réelle de N est <math>sp^2</math></p> <p>Liaison <math>\sigma</math> : recouvrement axial orbitale <math>sp^2</math> de C avec orbitale <math>sp^2</math> de N</p>  <p>Doublet <math>\sigma</math> Recouvrement axial entre deux orbitales hybrides</p> <p>Liaison <math>\pi</math> : recouvrement latéral orbitale pz de C avec orbitale pz de N</p>  <p>Doublet <math>\pi</math> Recouvrement latéral entre l'orbitale non hybridée de C et l'orbitale non hybridée de N</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p>

	<p>Complément de réponse non demandé pour justifier par la mésomérie de la planéité de la molécule d'urée</p> 	
<p>9. 1.5</p>	<p>Schéma de Lewis de l'ion nitrite Formule mésomère de l'ion nitrite</p>  <p>Formule de l'hybride de résonance :</p> 	<p>0.5 0.5  0.5</p>
<p>10. 2.75</p>	<p>Pour l'ammoniac <math>\text{NH}_3</math> : <math>\theta = 107^\circ</math> (La représentation 3D a déjà été évaluée question 2) Car répulsion doublet non liant – doublet liant plus intense que répulsion doublet liant – doublet liant donc <math>107^\circ &lt; 109^\circ</math></p> <p>Pour l'ion nitrite <math>\text{NO}_2^-</math> : Géométrie de type <math>\text{AX}_2\text{E}_1</math> autour de l'azote. La représentation de Lewis a déjà été évaluée question 9 Représentation 3D ion nitrite Attribution pour <math>\text{NO}_2^-</math> : <math>\theta = 118^\circ</math> Car répulsion doublet non liant – doublet liant plus intense que répulsion doublet liant – doublet liant donc <math>118^\circ &lt; 120^\circ</math></p> <p>Pour l'ion nitrate <math>\text{NO}_3^-</math> Représentation de Lewis Géométrie de type <math>\text{AX}_3</math> autour de l'azote dans l'ion nitrate Représentation 3D ion nitrate</p>  <p>Attribution pour <math>\text{NO}_3^-</math> : <math>\theta = 120^\circ</math></p>	<p>0.25 0.25  0.25 0.25 0.25  0.5 0.25 0.25  0.25</p>
<p>11. 1.25</p>	<p>Les calculs de DO doivent être justifié par la méthode présentée en cours/TD. Ne pas attribuer les points si aucune justification. Dans l'ion nitrate : <math>\text{DO}(\text{N}) = +\text{V}</math> Dans l'ion nitrite : <math>\text{DO}(\text{N}) = +\text{III}</math> <math>\text{NO}_3^-</math> forme oxydée et <math>\text{NO}_2^-</math> forme réduite</p>	<p>0.5 0.5 0.25</p>
<p>12. 2</p>	<p><math>\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2\text{e}^-</math> <math>4\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}</math> <math>2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-</math> Oxydant = <math>\text{O}_2</math> 4 moles <math>\text{e}^-</math> échangés par mole de dioxygène consommé</p>	<p>0.5 0.5 0.5 0.25 0.25</p>

<b>Exercice 2. Analyse d'alliages de fer par émission de rayons X</b>		<b>22 points</b>																																												
1. 1.25	Schéma correctement organisé comprenant les 6 éléments suivants : canon à électrons, électrons, alliage, photons émis, détecteur, ddp avec polarité entre canon à électrons (-) et alliage (+) Pas d'exigence sur l'alimentation du canon à électrons	1.25																																												
2. 1.5	Fond continu + spectre de raies discrètes <u>Fond continu</u> : lorsque les électrons incidents arrivent sur le matériau à analyser, ils sont freinés par le champ électrique des atomes et transforment leur énergie cinétique en énergie rayonnante <u>Spectre de raies discrètes</u> : si l'énergie des électrons incidents est suffisante pour arracher un électron de cœur (de la couche K majoritairement), la réorganisation des couches électroniques fait qu'un électron d'une sous couche supérieure redescend vers une sous couche inférieure non occupée totalement en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Ces transitions doivent respecter les règles de sélection $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = 0$ ou $\pm 1$ (non exigées).	2x0.25 0.5 0.5																																												
3. 4.5	Fer $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ Diagramme de Grotrian avec légende de l'axe et niveau à l'infini ( $E = 0$ ) $0 \leq l \leq n-1$ et $j =  l \pm s  =  l \pm 1/2 $ Sous niveaux représentés avec les valeurs de n, l et j + nom (-0.25 par erreur ou oubli sur un sous niveau) Transitions $KL_2, KL_3, KM_2, KM_3$ (-0.25 par erreur ou oubli) Transitions $L_1M_2, L_1M_3, L_2M_1, L_2M_4, L_3M_1, L_3M_4, L_3M_5$	0.5 0.25 2x0.25 1 0.5 7x0.25																																												
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>n</th> <th>l</th> <th>j</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>N<sub>1</sub></td> <td>4</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>M<sub>5</sub></td> <td>3</td> <td>2</td> <td>5/2</td> </tr> <tr> <td>M<sub>4</sub></td> <td>3</td> <td>2</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>M<sub>3</sub></td> <td>3</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>M<sub>2</sub></td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>M<sub>1</sub></td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>L<sub>3</sub></td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>L<sub>2</sub></td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>L<sub>1</sub></td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> </tbody> </table>				n	l	j	N <sub>1</sub>	4	0	1/2	M <sub>5</sub>	3	2	5/2	M <sub>4</sub>	3	2	3/2	M <sub>3</sub>	3	1	3/2	M <sub>2</sub>	3	1	1/2	M <sub>1</sub>	3	0	1/2	L <sub>3</sub>	2	1	3/2	L <sub>2</sub>	2	1	1/2	L <sub>1</sub>	2	0	1/2	K	1	0	1/2
	n	l	j																																											
N <sub>1</sub>	4	0	1/2																																											
M <sub>5</sub>	3	2	5/2																																											
M <sub>4</sub>	3	2	3/2																																											
M <sub>3</sub>	3	1	3/2																																											
M <sub>2</sub>	3	1	1/2																																											
M <sub>1</sub>	3	0	1/2																																											
L <sub>3</sub>	2	1	3/2																																											
L <sub>2</sub>	2	1	1/2																																											
L <sub>1</sub>	2	0	1/2																																											
K	1	0	1/2																																											
4. 2	Transition du niveau L vers K donc émission $\Delta E_{L_{2,3} \rightarrow K} = E_K - E_{L_{2,3}} < 0$ Donc $E_{\text{photon } KL_2} = -\Delta E_{L_{2,3} \rightarrow K}$ $\lambda_{KL_2} = \frac{hc}{E_{\text{photon } KL_2}} = \frac{hc}{-\Delta E_{KL_2}} = \frac{hc}{-(E_K - E_{L_2})}$ Valable également avec la formule avec 12400 en gardant l'exigence sur la convention de signe $\lambda (KL_2) = 1.940 \text{ \AA}$ $\lambda (KL_3) = 1.936 \text{ \AA}$	0.5 0.5 2 x 0.5																																												
5. 1.5	A partir de Beer Lambert : $I = -\frac{1}{\mu_{Fe}} \ln \frac{I}{I_0}$ AN : $\frac{I}{I_0} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ $\lambda (KM) = 1.50 \text{ \AA}$ donc $\mu_{Fe} = 2491 \text{ cm}^{-1}$ $l = 2.77 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 27.7 \text{ \mu m}$	0.5 2x0.25 0.5																																												

6. 1.5	$\frac{I}{I_0} = \frac{P}{P_0} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ donc } P = 10,0 \mu\text{W}$ <p>Puissance = Energie / t donc en 1 seconde <math>I_{\text{faisceau}} = E_{\text{faisceau}} = 10 \mu\text{J}</math></p> $E_{\text{photon KM}} = \frac{h \times c}{\lambda_{KM}}$ <p>Nombre de photons = <math>\frac{E_{\text{faisceau}}}{E_{\text{photon KM}}} = 7,55 \cdot 10^9</math> photons détectés en 1 seconde après la feuille de fer</p> <p>(Compter 0.75pt si calcul fait avec faisceau incident <math>7,55 \cdot 10^{12}</math> photons en 1 seconde avant la feuille de fer)</p>	0.5 0.5 0.5
7. 2	<p>Courbe avec légende des axes et valeur de <math>\lambda_K</math> (Co) comprise entre 1.60 et 1.62 Å</p>  <p style="text-align: center;"><math>1.60 &lt; \lambda_K (\text{Co}) &lt; 1.62 \text{ \AA}</math></p> <p><math>\lambda</math> (photons incidents) &lt; <math>\lambda_K</math> (Co) : absorption des rayons en arrachant un électron de la couche K du cobalt  <math>\lambda</math> (photons incidents) &gt; <math>\lambda_K</math> (Co) : absorption des rayons en arrachant un électron de la couche L<sub>1</sub> du cobalt</p>	2 x 0.5 0.5 0.5
8. 3	$I_{KL} = I_{KL}^0 \exp(-\mu_{Co}(KL) l)$ $I_{KM} = I_{KM}^0 \exp(-\mu_{Co}(KM) l)$ <p>Donc <math>l = \frac{1}{\mu_{Co}(KM) - \mu_{Co}(KL)} \ln \left( \frac{I_{KL}}{I_{KM}} \times \frac{I_{KM}^0}{I_{KL}^0} \right)</math></p> <p>AN : <math>\frac{I_{KM}^0}{I_{KL}^0} = 1,00 \cdot 10^{-1}</math> et <math>\frac{I_{KL}}{I_{KM}} = 1,00 \cdot 10^4</math></p> <p><math>\lambda</math> (KL) = 1.68 Å donc <math>\mu_{Co}(KL) = 467 \text{ cm}^{-1}</math>  <math>\lambda</math> (KM) = 1.50 Å donc <math>\mu_{Co}(KM) = 2790 \text{ cm}^{-1}</math>  <math>l = 29,7 \mu\text{m}</math></p>	1.5 0.25 0.25 1
9. 4.75	<p>Le molybdène pourra émettre la raie KL<sub>2,3</sub> si, au préalable, un électron de sa couche K est arraché  L'électron incident sera donc utilisé pour décrire la transition depuis le niveau K vers l'infini <math>\Delta E_{K \rightarrow \infty}</math>  Il s'agit d'un phénomène d'absorption donc <math>\Delta E_{K \rightarrow \infty} \geq 0</math>  <math>E_{\text{faisceau elec}} \geq \Delta E_{K \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_K = -E_K</math>  <math>E_{\text{faisceau elec}} = e U</math>  Donc <math>U \geq -\frac{E_K}{e}</math></p> <p>Il est nécessaire de calculer <math>E_K</math> (Mo)  Utilisation de la loi de Moseley sur la transition <math>K \rightarrow \infty</math>  <math>\sqrt{\Delta E_{K \rightarrow \infty}} = \sqrt{-E_K} = a(Z - b)</math> avec a et b des constantes associées à la transition étudiée  Résolution d'un système d'équations  1<sup>e</sup> possibilité : Détermination de a et b puis calcul de <math>E_K</math> (Mo)  2<sup>e</sup> possibilité : Calcul direct de <math>E_K</math> (Mo)</p> $\frac{\sqrt{-E_K(\text{Mo})} - \sqrt{-E_K(\text{Ni})}}{\sqrt{-E_K(\text{Ni})} - \sqrt{-E_K(\text{Fe})}} = \frac{Z(\text{Mo}) - Z(\text{Ni})}{Z(\text{Ni}) - Z(\text{Fe})}$ $\sqrt{-E_K(\text{Mo})} = \sqrt{-E_K(\text{Ni})} + \frac{Z(\text{Mo}) - Z(\text{Ni})}{Z(\text{Ni}) - Z(\text{Fe})} \{ \sqrt{-E_K(\text{Ni})} - \sqrt{-E_K(\text{Fe})} \}$ <p>AN : <math>E_K(\text{Mo}) = -19582 \text{ eV}</math> Donc <math>U \geq 19582 \text{ V}</math>  Rq: La loi de Moseley est ici utilisée avec des éléments de périodes différentes donc avec une certaine imprécision, donc <math>U_{\text{min}} \sim 19582 \text{ V}</math></p>	0.5 0.5 0.5 0.25 1.5 1 0.5