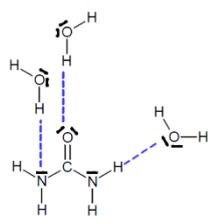
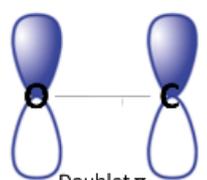
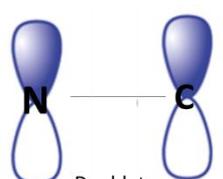
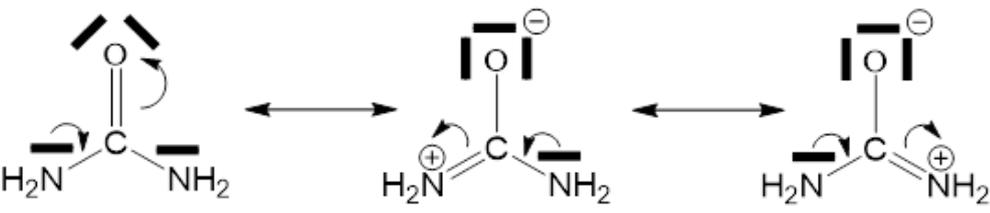
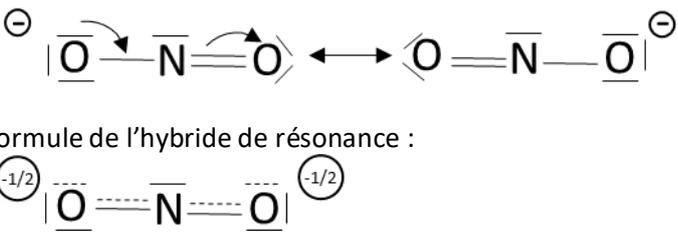
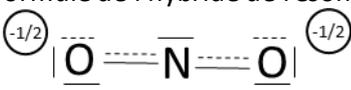
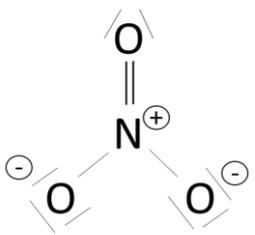
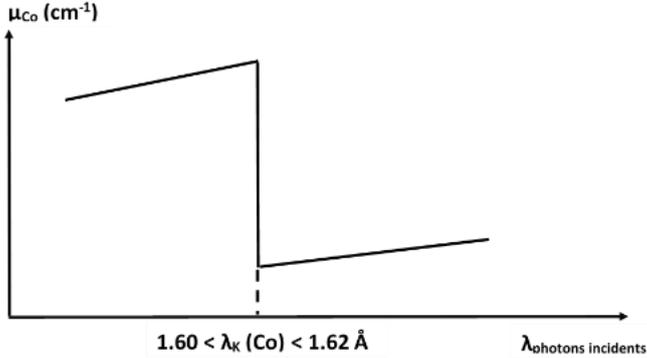


<p>5. 1.5</p>	<p>Des liaisons H peuvent s'établir entre la molécule d'eau et la molécule d'urée</p>  <p>exemples de liaison Hydrogène formées</p> <p>La liaison H est une attraction électrostatique entre un H (lié à un élément très électronégatif (F, N ou O)) et le doublet non liant d'un autre atome F, 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 : sp^2 C : sp^2</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 sp^2 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 σ : recouvrement axial orbitale sp^2 de O avec orbitale sp^2 de C</p>  <p>Doublet σ Recouvrement axial entre deux orbitales hybrides</p> <p>Liaison π : recouvrement latéral orbitale pz de O avec orbitale pz de C</p>  <p>Doublet π 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 : AX_3E_1</p> <p>Hybridation de N attendue selon Gillespie : sp^3</p> <p>Comme l'angle HNC est proche de 120°, on déduit que la géométrie autour de l'azote est de type trigonale plane et donc l'hybridation réelle de N est sp^2</p> <p>Liaison σ : recouvrement axial orbitale sp^2 de C avec orbitale sp^2 de N</p>  <p>Doublet σ Recouvrement axial entre deux orbitales hybrides</p> <p>Liaison π : recouvrement latéral orbitale pz de C avec orbitale pz de N</p>  <p>Doublet π 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 NH_3 : $\theta = 107^\circ$ (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 $107^\circ < 109^\circ$</p> <p>Pour l'ion nitrite NO_2^- : Géométrie de type AX_2E_1 autour de l'azote. La représentation de Lewis a déjà été évaluée question 9 Représentation 3D ion nitrite Attribution pour NO_2^- : $\theta = 118^\circ$ Car répulsion doublet non liant – doublet liant plus intense que répulsion doublet liant – doublet liant donc $118^\circ < 120^\circ$</p> <p>Pour l'ion nitrate NO_3^- Représentation de Lewis Géométrie de type AX_3 autour de l'azote dans l'ion nitrate Représentation 3D ion nitrate</p>  <p>Attribution pour NO_3^- : $\theta = 120^\circ$</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 : $\text{DO}(\text{N}) = +\text{V}$ Dans l'ion nitrite : $\text{DO}(\text{N}) = +\text{III}$ NO_3^- forme oxydée et NO_2^- forme réduite</p>	<p>0.5 0.5 0.25</p>
<p>12. 2</p>	<p>$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}_{\text{aq}}^+ + 2\text{e}^-$ $4\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$ Oxydant = O_2 4 moles e^- échangés par mole de dioxygène consommé</p>	<p>0.5 0.5 0.5 0.25 0.25</p>

Exercice 2. Analyse d'alliages de fer par émission de rayons X		22 points																																												
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 ± 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>N₁</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>M₅</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>5/2</td> </tr> <tr> <td>M₄</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>M₃</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>M₂</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>M₁</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>L₃</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>L₂</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>L₁</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 ₁	4	0	1/2	M ₅	3	2	5/2	M ₄	3	2	3/2	M ₃	3	1	3/2	M ₂	3	1	1/2	M ₁	3	0	1/2	L ₃	2	1	3/2	L ₂	2	1	1/2	L ₁	2	0	1/2	K	1	0	1/2
	n	l	j																																											
N ₁	4	0	1/2																																											
M ₅	3	2	5/2																																											
M ₄	3	2	3/2																																											
M ₃	3	1	3/2																																											
M ₂	3	1	1/2																																											
M ₁	3	0	1/2																																											
L ₃	2	1	3/2																																											
L ₂	2	1	1/2																																											
L ₁	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 $I_{\text{faisceau}} = E_{\text{faisceau}} = 10 \mu\text{J}$</p> $E_{\text{photon KM}} = \frac{h \times c}{\lambda_{KM}}$ <p>Nombre de photons = $\frac{E_{\text{faisceau}}}{E_{\text{photon KM}}} = 7,55 \cdot 10^9$ photons détectés en 1 seconde après la feuille de fer</p> <p>(Compter 0.75pt si calcul fait avec faisceau incident $7,55 \cdot 10^{12}$ 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 λ_K (Co) comprise entre 1.60 et 1.62 Å</p>  <p style="text-align: center;">$1.60 < \lambda_K (\text{Co}) < 1.62 \text{ \AA}$</p> <p style="text-align: center;">$\lambda (\text{photons incidents}) < \lambda_K (\text{Co})$: absorption des rayons en arrachant un électron de la couche K du cobalt</p> <p style="text-align: center;">$\lambda (\text{photons incidents}) > \lambda_K (\text{Co})$: absorption des rayons en arrachant un électron de la couche L₁ 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 $l = \frac{1}{\mu_{Co}(KM) - \mu_{Co}(KL)} \ln \left(\frac{I_{KL}}{I_{KM}} \times \frac{I_{KM}^0}{I_{KL}^0} \right)$</p> <p>AN : $\frac{I_{KM}^0}{I_{KL}^0} = 1,00 \cdot 10^{-1}$ et $\frac{I_{KL}}{I_{KM}} = 1,00 \cdot 10^4$</p> <p>$\lambda (KL) = 1.68 \text{ \AA}$ donc $\mu_{Co}(KL) = 467 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$\lambda (KM) = 1.50 \text{ \AA}$ donc $\mu_{Co}(KM) = 2790 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$l = 29,7 \mu\text{m}$</p>	1.5 0.25 0.25 1
9. 4.75	<p>Le molybdène pourra émettre la raie KL_{2,3} si, au préalable, un électron de sa couche K est arraché</p> <p>L'électron incident sera donc utilisé pour décrire la transition depuis le niveau K vers l'infini $\Delta E_{K \rightarrow \infty}$</p> <p>Il s'agit d'un phénomène d'absorption donc $\Delta E_{K \rightarrow \infty} \geq 0$</p> $E_{\text{faisceau elec}} \geq \Delta E_{K \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_K = -E_K$ $E_{\text{faisceau elec}} = e U$ <p>Donc $U \geq -\frac{E_K}{e}$</p> <p>Il est nécessaire de calculer $E_K (Mo)$</p> <p>Utilisation de la loi de Moseley sur la transition $K \rightarrow \infty$</p> $\sqrt{\Delta E_{K \rightarrow \infty}} = \sqrt{-E_K} = a (Z - b) \text{ avec } a \text{ et } b \text{ des constantes associées à la transition étudiée}$ <p>Résolution d'un système d'équations</p> <p>1^e possibilité : Détermination de a et b puis calcul de $E_K (Mo)$</p> <p>2^e possibilité : Calcul direct de $E_K (Mo)$</p> $\frac{\sqrt{-E_K(Mo)} - \sqrt{-E_K(Ni)}}{\sqrt{-E_K(Ni)} - \sqrt{-E_K(Fe)}} = \frac{Z(Mo) - Z(Ni)}{Z(Ni) - Z(Fe)}$ $\sqrt{-E_K(Mo)} = \sqrt{-E_K(Ni)} + \frac{Z(Mo) - Z(Ni)}{Z(Ni) - Z(Fe)} \{ \sqrt{-E_K(Ni)} - \sqrt{-E_K(Fe)} \}$ <p>AN : $E_K (Mo) = -19582 \text{ eV}$ Donc $U \geq 19582 \text{ V}$</p> <p>Rq: La loi de Moseley est ici utilisée avec des éléments de périodes différentes donc avec une certaine imprécision, donc $U_{\min} \sim 19582 \text{ V}$</p>	0.5 0.5 0.5 0.25 1.5 1 0.5