

**EC Architecture de la matière – IE n°2 - Durée : 2h**

*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 :**  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  ;

Nombre d'Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

**Loi de Moseley :**  $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$       **Règles de sélection :**  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta j = 0$  ou  $\pm 1$

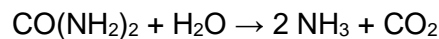
**Relation liant E et  $\lambda$  :**  $E(\text{eV}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$

| Elément | H   | C   | N   | O   | Na  | P   | S   | Cl   | Fe   | Co   | Ni   | Cu   | Mo   |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Z       | 1   | 6   | 7   | 8   | 11  | 15  | 16  | 17   | 26   | 27   | 28   | 29   | 42   |
| M       | 1   | 12  | 14  | 16  | 23  | 31  | 32  | 35,4 | 55,8 | 58,9 | 58,7 | 63,5 | 95,9 |
| $\chi$  | 2,1 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 0,9 | 2,2 | 2,6 | 3,2  | 1,8  | 1,8  | 1,8  | 1,9  | 1,8  |

Z : Numéro atomique, M : Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\chi$ : Electronégativité dans l'échelle de Pauling

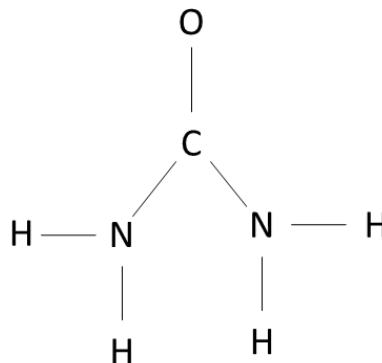
**I – Autour de l'urée (18 pts)**

La molécule d'urée est utilisée en tant qu'engrais azoté. Dans le sol, elle se décompose suivant la réaction :



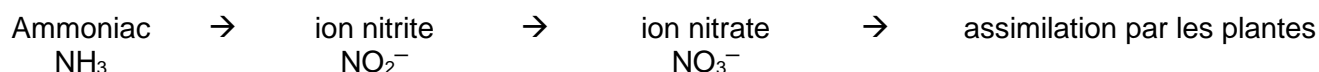
- Proposez une formule de Lewis en justifiant chaque étape de votre raisonnement pour les molécules :  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$
- En utilisant la théorie VSEPR, schématisez chacune de ces 2 molécules en trois dimensions (3D).

La molécule d'urée présente la structure de Lewis incomplète présentée ci-dessous :



- Reproduisez cette structure sur votre copie et complétez celle-ci par les doubles liaisons (si elles existent) et par les doublets non liants manquants en justifiant votre démarche.
- Déterminez, en justifiant votre démarche, si la molécule d'urée présente un moment dipolaire permanent. Vous limiterez votre raisonnement autour du carbone en faisant l'approximation uniquement pour cette question que les liaisons N – H ne sont pas polarisées.
- L'urée est un composé très soluble dans l'eau. Proposez une explication à cette propriété en s'appuyant sur un schéma.
- Précisez les états d'hybridation des atomes de C et O de la molécule d'urée.
- Décrivez la nature de la liaison CO dans la molécule d'urée, en indiquant toutes les orbitales impliquées ainsi que leur recouvrement. Vous illustrerez les recouvrements par des figures distinctes.
- Selon la théorie de Gillespie, quelle devrait-être la géométrie autour de l'atome d'azote et son état d'hybridation ? Sachant que la structure réelle de l'urée présente un angle HNC proche de  $120^\circ$ , en déduire l'état d'hybridation réel de l'atome d'azote N et décrivez la nature de la liaison CN en indiquant toutes les orbitales impliquées ainsi que leur recouvrement. Vous illustrerez les recouvrements par des figures distinctes.

Pour être assimilé par les plantes, l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , produit de la décomposition de la molécule d'urée, subit la transformation suivante (version simplifiée du cycle de l'azote) :



- Écrivez la formule de Lewis de l'ion nitrite. Préciser s'il existe des formules mésomères associées et, dans ce cas, représenter l'hybride de résonance.
- On considère les trois valeurs d'angle de liaison suivantes :  $107^\circ$ ,  $118^\circ$  et  $120^\circ$ . Attribuez chaque valeur aux trois molécules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  en justifiant vos réponses pour chaque cas.
- En vous appuyant sur un calcul de nombre d'oxydation, démontrez que le couple  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  est un couple redox. Précisez la forme oxydée et la forme réduite de ce couple.
- En considérant le couple redox  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ , écrivez l'équation de la réaction d'oxydoréduction, équilibrée en milieu acide, entre l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  et le dioxygène  $\text{O}_2$ . Précisez le nombre de mole d'électrons échangés par mole d'oxydant.

## II – Analyse d'alliages de fer par émission de rayons X (22 pts)

Les alliages fer-nickel sont utilisés dans le domaine de l'aéronautique pour leur faible coefficient de dilatation thermique ou encore dans le domaine du blindage électromagnétique. Au sein d'un microscope électronique à balayage, certains éléments présents dans des alliages de fer ont été identifiés grâce l'émission de rayons X. L'ensemble du dispositif est placé sous vide et les électrons sont produits et accélérés grâce à un canon à électrons. Ces électrons sont ensuite envoyés vers le matériau à analyser. Les électrons envoyés ont une énergie suffisante pour arracher un électron de la couche K du fer (Fe) et du nickel (Ni) constituant l'alliage. Un détecteur placé au-dessus du matériau permet de mesurer l'énergie des photons émis par le matériau. Vous trouverez ci-après deux tableaux avec des données utiles pour l'exercice.

| Élément     | - $E_K$ (eV) | - $E_{L1}$ (eV) | - $E_{L2}$ (eV) | - $E_{L3}$ (eV) |
|-------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Fer (Fe)    | 7112,0       | 846,1           | 721,1           | 708,1           |
| Nickel (Ni) | 8332,6       | 1096,1          | 951,0           | 931,3           |

|                                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\lambda$ (Å)                  | 1,44 | 1,46 | 1,48 | 1,50 | 1,52 | 1,54 | 1,56 | 1,58 | 1,60 | 1,62 | 1,64 | 1,66 | 1,68 | 1,70 | 1,72 | 1,74 | 1,76 | 1,78 | 1,80 |
| $\mu_{Fe}$ (cm <sup>-1</sup> ) | 2204 | 2297 | 2393 | 2491 | 2592 | 2696 | 2802 | 2912 | 3024 | 3138 | 3256 | 3377 | 3500 | 3627 | 3756 | 3889 | 479  | 496  | 513  |
| $\mu_{Co}$ (cm <sup>-1</sup> ) | 2468 | 2573 | 2680 | 2790 | 2903 | 3019 | 3138 | 3261 | 3386 | 418  | 434  | 450  | 467  | 484  | 501  | 518  | 537  | 555  | 574  |

1. Dessinez un schéma du dispositif d'analyse en faisant apparaître les différents éléments.
2. Décrivez les phénomènes physiques observés lors de l'arrivée des électrons incidents sur l'alliage Fer-Nickel à analyser.

On considère l'élément fer de l'alliage.

3. Donnez sa configuration électronique.  
Sur un diagramme de Grotrian, représentez l'ensemble des sous-niveaux occupés en précisant la valeur des nombres quantiques (n, l et j).  
Représentez également les raies d'émission possibles entre les K et L, K et M et L et M en précisant leur dénomination.
4. Etablissez la formule littérale permettant de calculer la longueur d'onde du photon émis lors d'une transition d'un niveau L vers un niveau K à partir de la valeur des sous-niveaux d'énergie. Faites l'application numérique correspondant à ces transitions.

On va considérer deux raies émises par le nickel que l'on nommera KL et KM (sans s'intéresser aux sous-niveaux impliqués dans la transition).

$$\lambda (KL) = 1,68 \text{ \AA} \qquad \lambda (KM) = 1,50 \text{ \AA}$$

On souhaite absorber les rayons X émis par l'alliage en utilisant une feuille de fer (Fe).

5. Calculez l'épaisseur de la feuille de fer nécessaire en  $\mu\text{m}$  pour absorber 99,9% de la raie KM.
6. Sachant que la puissance incidente de la raie KM est de 10,0 mW, calculez le nombre de photons détectés en 1 seconde après la feuille de fer.

A présent, le faisceau de rayons X issu du nickel contenant les raies KL et KM va être monochromatisé en utilisant une feuille de cobalt. Le rapport d'intensité incidente  $I_{KL}^0 / I_{KM}^0$  est égal à 10,0.

7. Expliquez le principe de monochromatisation d'un faisceau de rayons X en utilisant un schéma représentant l'évolution du coefficient d'absorption du cobalt en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. Vous préciserez les phénomènes physiques observés.
8. Exprimez la formule littérale donnant l'épaisseur du filtre en cobalt en fonction des intensités incidentes et transmises des raies KL et KM.  
Calculez la valeur de l'épaisseur du filtre en cobalt en  $\mu\text{m}$  pour un rapport d'intensité transmise  $I_{KL} / I_{KM}$  égal à  $1,00 \cdot 10^4$ .

En détaillant le spectre de raies issu de l'alliage de fer-nickel, on observe une autre raie KL que l'on peut associer à un autre élément, ajouté pour augmenter la résistivité électrique de ces alliages : le molybdène (Mo).

**9. Question ouverte nécessitant un raisonnement en plusieurs étapes (4.75 pts)**

Calculez la différence de potentiel minimale à appliquer au niveau du canon à électrons afin que le molybdène puisse être détecté lors de l'analyse grâce à l'émission de sa raie KL.