

Colle n° 21 : Chimie 3 + Mécanique quantique 1

Exercice 1 - Réactions d'oxydo-réduction : Donner l'équation bilan des réactions suivantes :

- Réduction du Fer par le Chrome (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$).
- Réduction du Manganèse par le sodium (couples Na^+/Na et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).
- Oxydation de l'eau (couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Exercice 2 - Réactions d'oxydoréduction :

- On mélange 10 mL de solution de chlorure d'étain (II) à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de solution de chlorure de fer (III) également à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.
- On plonge un fil d'argent dans une solution de chlorure de fer (III) à $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$.

Exercice 3 - Étude d'un alliage : Les laitons sont des alliages très répandus et utilisés depuis le Moyen Age. Ils sont composés de cuivre et de zinc et éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Soit $\%m_{\text{Cu}}$ le pourcentage massique du cuivre et $\%m_{\text{Zn}}$ le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 ($\%m_{\text{Cu}} = 70\%$) et le laiton 60/40 ($\%m_{\text{Cu}} = 60\%$). On se propose de réaliser un contrôle qualité, c.à.d de vérifier la teneur en cuivre d'un laiton commercial.

Pour cela, on oxyde de fil de laiton de 1.00 g par une solution commerciale d'acide nitrique concentrée en léger excès. La réaction d'oxydation est violente et on note un fort dégagement de vapeurs rousses. Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous la forme Cu^{2+} .

On donne : $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}$; $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$

$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0.96 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$;

$E^0(\text{I}_3^-/\text{I}^-(\text{aq})) = 0.54 \text{ V}$; $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0.080 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})) = 0.89 \text{ V}$.

- En écrivant d'abord les demi-équations rédox, écrire les équations bilan de l'oxydation du cuivre et du zinc par l'acide nitrique. Ces réactions peuvent-elles être considérées comme totales?
- Dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30, quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de concentration 10 mol/L est nécessaire à l'oxydation complète du fil de laiton de masse 1.00 g?

On prélève 10.0 mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium est ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre I se forme et la solution est de couleur brune.

- Écrire la réaction, notée (1), de réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures I^- . Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ et $\text{I}_3^-/\text{I}^-(\text{aq})$. Montrer qu'on peut la considérer totale.

Les ions triiodures I_3^- formés par la réaction (1) sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0.100 mol/L. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11.1 \text{ mL}$. A la fin du dosage, la solution est incolore.

- Écrire l'équation bilan, notée (2), de la réaction de dosage des ions triiodures par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et vérifier qu'elle peut être considérée totale.
- Calculer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution S. Déterminer le pourcentage massique $\%m_{\text{Cu}}$ du cuivre dans le laiton commercial.

Exercice 4 - Pile acide nitreux-mercure : On considère une pile constituée de l'association des deux demi-piles suivantes : $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$. La f.é.m. standard (pour des concentrations égales à 1 mol/L) est égale à 0.02 V.

- Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.
- En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions Hg_2^{2+} sont oxydés en ions Hg^{2+} .
- Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
- Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.94 \text{ V}$.
- Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Hg^{2+} , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

Exercice 5 - Étude d'un paquet d'onde à spectre plat : On s'intéresse à une particule libre qui se déplace suivant l'axe Ox croissant. On va supposer que plusieurs quantité de mouvement existent autour de p_0 , à $\Delta p \ll p_0$ près, et on construit le paquet d'onde suivant

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - \mathcal{E}(p)t)\right) dp$$

On suppose que $A(k)$ vaut A_0 si $p \in [p_0 - \Delta p/2, p_0 + \Delta p/2]$ et 0 sinon.

1. Exprimer \mathcal{E} au premier ordre en $\delta p = p - p_0$.
2. Montrer que le petit paquet d'onde peut s'écrire

$$\Psi(x, t) = A_0 \exp\left(-\frac{ip_0^2 t}{2m\hbar}\right) \int_{p_0 - \Delta p/2}^{p_0 + \Delta p/2} \exp\left(\frac{iu}{\hbar} \left(x - \frac{p_0}{m} t\right)\right) du .$$

3. Calculer la fonction d'onde et donner son module.
4. Où se trouve le maximum de la densité de probabilité à la date t ? Interpréter sa dépendance en t .
5. Évaluer qualitativement la largeur Δx de la densité de probabilité. Est-ce compatible avec l'inégalité de Heisenberg?

Exercice 6 - Particule libre à 3 dimensions : On considère une particule libre de se déplacer dans les 3 directions de l'espace. La fonction d'onde Ψ dépend donc de x, y, z et t .

1. On cherche une solution stationnaire sous la forme $\Psi(t, \vec{r}) = \chi(t)\Phi(x, y, z)$. Donner l'expression de χ .
2. On suppose que $\Phi(x, y, z) = \Phi_x(x)\Phi_y(y)\Phi_z(z)$. Montrer que

$$-\frac{d^2\Phi_x}{dx^2} = k_x^2\Phi_x$$

et donner des expressions similaires pour y et z .

3. En déduire la relation entre $|\vec{k}|^2$ et \mathcal{E} .
4. On cherche une solution au problème sous forme d'une onde plane $\exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$, retrouver le résultat précédent.