

Colle n° 21 : Chimie 3 + Mécanique quantique

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 - Dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium : On dose $V_0 = 10.0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de la solution oxydante versée pour avoir une coloration violette persistante est $V_{\text{eq}} = 12.0 \text{ mL}$. On rappelle que les ions MnO_4^- en solution ont une coloration violette alors que les ions Mn^{2+} sont incolores.

- À l'aide des potentiels standard, déterminer la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration c_0 de la solution d'eau oxygénée.

Données : $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.68 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$

Exercice 3 - Équilibre de dismutation de NO_2 : 1. Écrire la demi-équation de transfert électronique et la relation de Nernst correspondante pour le couple oxydoréducteur $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})$ auquel on associe le potentiel standard E_1^0 .

Faire de même avec le couple $\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$ de potentiel standard E_2^0 .

- En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se disputer en ions nitrates et nitrites suivant la réaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \alpha\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \gamma\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \delta\text{H}^+$, à l'origine des pluies acides.
 - Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.
 - Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle P_{NO_2} du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.
 - Calculer la valeur de K à 25°C .
- Données : $E_1^0 = 0.83 \text{ V}$ et $E_2^0 = 0.85 \text{ V}$.

Exercice 4 - Étude du paquet d'onde gaussien : On s'intéresse à une particule libre qui se déplace suivant l'axe Ox croissant.

- Rappeler les formes ondes planes progressives monochromatiques solutions de l'équation de Schrödinger et montrer qu'on peut les réécrire sous la forme

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(px - \mathcal{E}(p)t)\right).$$

Pourquoi une telle fonction d'onde n'est-elle pas acceptable ?

On va supposer que plusieurs quantité de mouvement existent autour de p_0 , à $\Delta p = p - p_0 \ll p_0$ près, et on construit le paquet d'onde suivant

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

- Exprimer $\mathcal{E}(p)$ au premier ordre.
- Montrer que le petit paquet d'onde peut se réécrire

$$\Psi(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left[-\frac{p_0^2 t}{2m} + p_0 x\right]\right) \int_{-\infty}^{+\infty} A(p) \exp\left(\frac{i\Delta p}{\hbar}\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)\right) dp.$$

On suppose que le paquet d'onde est gaussien, soit $A(p) = A_0 \exp\left(-\frac{(p - p_0)^2}{4\sigma_p^2}\right)$ avec $p_0 \gg \sigma_p$.

- Est-ce que ce paquet d'onde donne une fonction d'onde normalisable ?

On donne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2 - i\xi x) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\alpha}\right).$$

- Calculer la fonction d'onde et montrer que $|\Psi(x, t)| = C \exp\left(-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{4\Delta x^2}\right)$ avec C et Δx que l'on définira.
- Est-ce cohérent avec l'inégalité de Heisenberg spatiale ?
- Où se trouve le maximum de la densité de probabilité à la date t ? Interpréter sa dépendance en t .

Exercice 5 - Particule dans un puits infini et relation de Heisenberg : On rappelle qu'une particule confinée dans un puits infini entre 0 et a est décrite par un mode propre $\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$.

- Justifier sans calcul que la valeur moyenne de x est vaut $a/2$.
- On rappelle que, pour un mode propre fixé,

$$\langle A \rangle = \int_0^a (\Phi_n(x)) \cdot (A\Phi_n(x)) dx .$$

Calculer $\langle x^2 \rangle$.

- En déduire $\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.
- Pour mesurer la valeur moyenne de p (qui est une observable quantique donc un opérateur), on utilise la propriété $p\Phi_n = i\hbar \frac{\partial \Phi_n}{\partial x}$. On a donc

$$\langle p \rangle = \int_0^a (\Phi_n) \cdot (p\Phi_n) .$$

Que vaut cette valeur ?

- De même, on a $p^2\Phi_n = (i\hbar)^2 \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial x^2}$. En déduire $\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}$.
- Donner une borne inférieure pour $\Delta x \Delta p$. Conclure.

Exercice 6 - Étude qualitative de la molécule d'ammoniac : On étudie l'un des nombreux degrés de liberté de la molécule d'ammoniac NH_3 . L'atome d'azote a la possibilité de se déplacer par rapport au plan des atomes d'hydrogène, sur l'axe du triangle équilatéral et en particulier d'osciller d'un côté à l'autre. Au cours d'un mouvement de ce type, le centre de masse reste fixe et le triangle des atomes d'hydrogène se déforme en se déplaçant en même temps que l'atome d'azote.

On modélise ce problème par le mouvement d'une particule dans un ensemble de deux puits de potentiel à une dimension, correspondant aux deux états d'équilibre possibles de la molécule, et séparés par une barrière de potentiel. On a donc un potentiel infini si $x > |b|$, V_0 si $|x| < a$ et un potentiel nul sinon.

On donne $\hbar = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ et on considère une particule d'énergie $0 < \mathcal{E}_0 < V_0$.

- On considère d'abord le cas limite où V_0 est infini. Quels sont les niveaux d'énergies dans chaque puits de potentiel infini ?

On définit $\Phi_d(x)$ la partie spatiale de la fonction d'onde $\Psi_d(x, t)$ non nulle dans l'intervalle $[a, b]$.

- Déterminer $\Psi_d(x, t)$ correspondant au graphe ci-contre pour l'énergie \mathcal{E}_0 à $t = 0$.

On définit $\Phi_g(x)$ la partie spatiale de la fonction d'onde $\Psi_g(x, t)$ non nulle dans l'intervalle $[-b, -a]$ telle que $\Psi_g(x, t) = \Psi_d(-x, t)$. On considère $\Psi(x, t) = \alpha \Psi_g(x, t) + \beta \Psi_d(x, t)$.

- Déterminer une relation entre α et β .

On suppose maintenant que V_0 est fini. Comme le potentiel est symétrique, on peut montrer que la fonction propre de l'hamiltonien doit être paire ou impaire. On obtient deux fonctions d'ondes normalisées Ψ_+ et Ψ_- d'énergie \mathcal{E}_+ et \mathcal{E}_- différentes et voisines de \mathcal{E}_0 . On note Φ_+ et Φ_- les parties spatiales et

$$\Phi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g(x) + \Phi_d(x)) \quad \text{et} \quad \Phi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_g(x) - \Phi_d(x)) .$$

Les fonctions Φ_g et Φ_d sont légèrement différentes que dans le cas V_0 infini pour tenir compte de l'effet tunnel.

- Représenter graphiquement Φ_+ et Φ_- en fonction de x à $t = 0$.

On suppose qu'à $t = 0$, la particule est dans la partie gauche du double puits avec une énergie \mathcal{E} , la fonction d'onde est approximativement $\Psi(x, 0) = \Phi_g(x)$.

- Montrer que la particule oscille d'un côté à l'autre du puits. Déterminer la période d'oscillation de la molécule en fonction de $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$.
- Dans le maser à ammoniac (ancêtre du laser), on utilise une transition entre deux niveaux résultant du dédoublement de son état fondamental avec émission de photons de fréquence $\nu = 23\,870 \text{ MHz}$. Calculer la différence d'énergie entre les niveaux $\Delta \mathcal{E}$.

