



DS1 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2018-2019 – Lycée Jeanne d'Albret

23.09.2018

Problème 1 – Échelles de longueur et d'énergie atomiques

1. $[E] = M.L^2.T^{-2}$.
2. Par définition : $i = \frac{q}{t}$ d'où : $Q = I.T$ et donc $[e] = I.T$.
3. Par homogénéité de l'équation de Schrödinger et sachant :

$$\left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = [E]$$

$$[\epsilon_0] = \frac{[e]^2}{[E][r]}$$

$$[\epsilon_0] = I^2.T^2.L^{-1}.M^{-1}.L^{-2}.T^2$$

$$[\epsilon_0] = L^{-3}M^{-1}.T^4.I^2$$

4. Montrons que $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ est homogène à une longueur.

$$[a_0] = \frac{[\epsilon_0][\hbar]^2}{[m][e]^2}$$

avec \hbar en $J.s$ donc $[\hbar] = M.L^2.T^{-1}$.

D'où :

$$[a_0] = \frac{L^{-3}M^{-1}.T^4.I^2.M^2.L^4.T^{-2}}{M.I^2.T^2}$$

$$[a_0] = L$$

a_0 est l'échelle de longueur atomique.

Ordre de grandeur : $a_0 \approx 0,052 \text{ nm}$.

5. Échelle d'énergie.

5.1 Cherchons l'échelle caractéristique d'énergie de l'électron R_y sous la forme :

$$R_y = \frac{1}{2} \hbar^\alpha m^\beta e^\gamma (4\pi\epsilon_0)^\delta$$

A quelle condition sur α , β , γ et δ cette relation est-elle homogène ?

- $[R_y] = M.L^2.T^{-2}$;
- $[\hbar] = M.L^2.T^{-1}$;
- $[m] = M$;
- $[e] = I.T$;
- $[4\pi\epsilon] = [\epsilon] = L^{-3}M^{-1}.T^4.I^2$

L’homogénéité de l’équation se traduit par :

$$[R_y] = [\hbar]^\alpha [m]^\beta [e]^\gamma [4\pi\epsilon_0]^\delta$$

$$M.L^2.T^{-2} = M^\alpha.L^{2\alpha}.T^{-\alpha}.M^\beta.I^\gamma.T^\gamma.L^{-3\delta}.M^{-\delta}.T^{4\delta}.I^{2\delta}$$

$$M.L^2.T^{-2} = M^{\alpha+\beta-\delta}.L^{2\alpha-3\delta}.T^{-\alpha+\gamma+4\delta}.I^{\gamma+2\delta}$$

Cette équation est équivalente au système :

$$\begin{cases} \alpha + \beta - \delta = 1 \\ 2\alpha - 3\delta = 2 \\ -\alpha + \gamma + 4\delta = -2 \\ \gamma + 2\delta = 0 \end{cases}$$

Dont la solution est :

$$\begin{cases} \alpha = -2 \\ \beta = 1 \\ \gamma = 4 \\ \delta = -2 \end{cases}$$

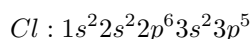
Donc le Rydberg s’écrit :

$$R_y = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}$$

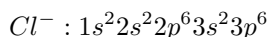
5.2 A.N. : $R_y = 13,6 \text{ eV}$.

Problème 2 – Le chlore et sa famille

1. L’élément chlore est caractérisé par les 17 protons de son noyau. On peut le trouver sous forme d’ion chlorure Cl^- , de dichlore Cl_2 , ...
2. Le chlore est un halogène.
3. Le chlore est un très bon oxydant. Le sodium, comme tous les alcalins, est un puissant réducteur.
4. Configuration électronique de l’atome de chlore dans son état fondamental :



5. L’atome de chlore tend à former l’ion chlorure Cl^- :



Il atteint ainsi la structure électronique stable du gaz noble le plus proche (ici l’argon).

6. L’astate At ($Z = 85$) est un halogène et possède donc une couche de valence de type $ns^2 np^5$ comme le chlore. Reste à déterminer à n . L’iode est l’halogène de la 4ème période donc l’astate est celui de la cinquième période : $n = 5$. Finalement sa couche de valence s’écrit : $5s^2 5p^5$
7. L’énergie de première d’ionisation des halogène diminue lorsque on descend les périodes. On peut légitimement supposé que cette énergie a un lien avec l’électronégativité de l’élément et supposer que l’évolution constatée est similaire à celle de l’électronégativité.

Problème 3 – Vibrations harmoniques du chlorure d’hydrogène

1. Modélisation de la liaison interatomique.

1.1

$$\vec{F} = -k(l - l_0)\vec{e}_x$$

1.2

$$\vec{F} = k(l - l_0)\vec{e}_x$$

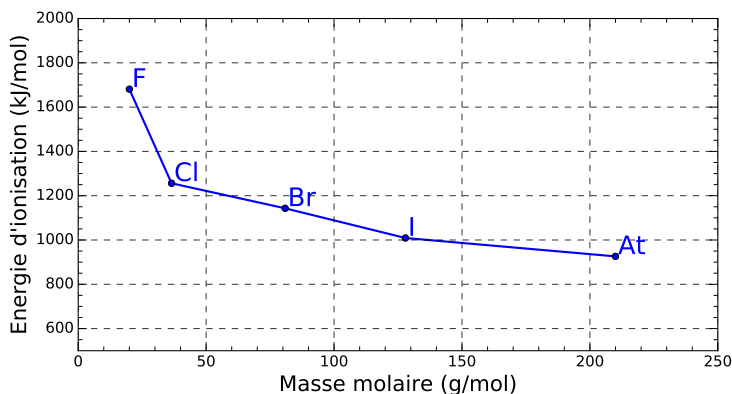


FIGURE 1 – Energie d’ionisation de quelques éléments

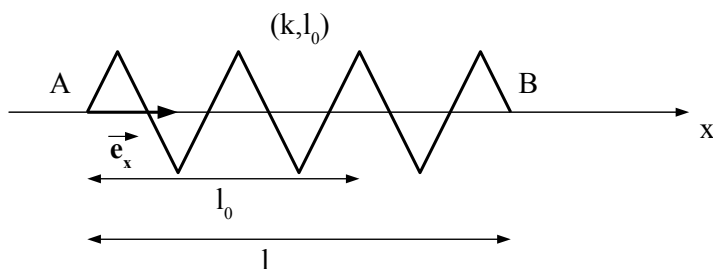


FIGURE 2 – Paramétrage d’un ressort

1.3 On peut assimiler la longueur du ressort à vide à la longueur de la liaison $H - Cl$:

$$l_0 = d$$

2. Mode normal de vibration du chlorure d’hydrogène.

La molécule de chlorure d’hydrogène est modélisée par deux masses m_H et m_{Cl} liées par un ressort de raideur k et de longueur à vide l_0 (fig.3). On s’intéresse ici à l’unique mode de vibration harmonique de la molécule.

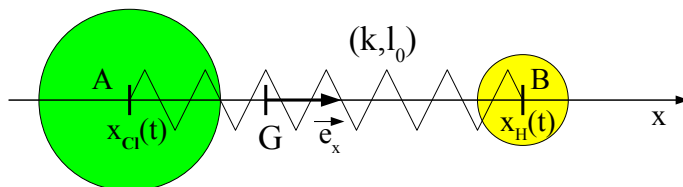


FIGURE 3 – La molécule de chlorure d’hydrogène

La position $x_H(t)$ de l’atome d’hydrogène H et la position $x_{Cl}(t)$ de l’atome de chlore Cl sont repérées par rapport au centre de masse G de la molécule ($x_G = 0$). L’étude des vibrations de la molécule est menée dans le référentiel du centre de masse G . Ce référentiel est supposé galiléen. Par définition de G :

$$m_H x_H(t) + m_{Cl} x_{Cl}(t) = 0$$

$$2.1 \quad \boxed{l = x_H(t) - x_{Cl}(t)}$$

2.2 Système : atome d’hydrogène.

Référentiel : barycentrique, galiléen.

Inventaire des forces :

— force de la liaison :

$$\vec{F} = -k(l - l_0)\vec{e}_x = -k(x_H - x_{Cl} - l_0)\vec{e}_x$$

Relation fondamentale de la dynamique appliqué à l’atome d’hydrogène :

$$m\vec{a} = \vec{F}$$

$$m\ddot{x}_H = -k(x_H - x_{Cl} - d)$$

$$\boxed{\ddot{x} + \frac{k}{m_H}(x_H - x_{Cl}) = \frac{k}{m_H}l_0}$$

2.3 Avec $m_H x_H(t) + m_{Cl} x_{Cl}(t) = 0 \Leftrightarrow x_{Cl} = -\frac{m_{Cl}}{m_H} x_H$:

$$\ddot{x}_H(t) + \frac{k}{\mu} x_H(t) = \frac{k}{m_H} l_0 \quad (2)$$

$$\text{avec } \mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}.$$

2.4 L’équation (2) est celle d’un oscillateur harmonique.

2.5 Pulsation propre de l’oscillateur $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$

2.6 Position d’équilibre $x_{H,eq}$ de l’atome d’hydrogène. $x_H(t) = x_{H,eq} = \text{cste} \Rightarrow \ddot{x}_H(t) = 0$. L’équation (2) donne alors :

$$\boxed{x_{H,eq} = \frac{m_{Cl}}{m_{Cl} + m_H} l_0}$$

2.7 L’équation (2) peut se réécrire :

$$\ddot{x}_H(t) + \omega^2 x_H(t) = \omega^2 x_{H,eq}$$

Solution générale :

$$x_H(t) = x_{H,eq} + A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)$$

Déterminons A et B :

— continuité de la position $x(0^+) = x(0^-) \Leftrightarrow A = a - x_{H,eq}$;

— continuité de la vitesse $\dot{x}(0^+) = \dot{x}(0^-) \Leftrightarrow B = 0$.

Finalement :

$$\boxed{x_H(t) = x_{H,eq} + (a - x_{H,eq}) \cos(\omega t)}$$

2.8 $x_{Cl}(t) = -\frac{m_H}{m_{Cl}} x_H(t)$ d’où :

$$\boxed{x_{Cl}(t) = -\frac{m_H}{m_{Cl}} (x_{H,eq} + (a - x_{H,eq}) \cos(\omega t))}$$

$$\boxed{x_{Cl}(t) = x_{Cl,eq} + -\left(\frac{m_H}{m_{Cl}} a - x_{Cl,eq}\right) \cos(\omega t)}$$

2.9 Mouvement de l’atome d’hydrogène et de l’atome de chlore : fig.4.

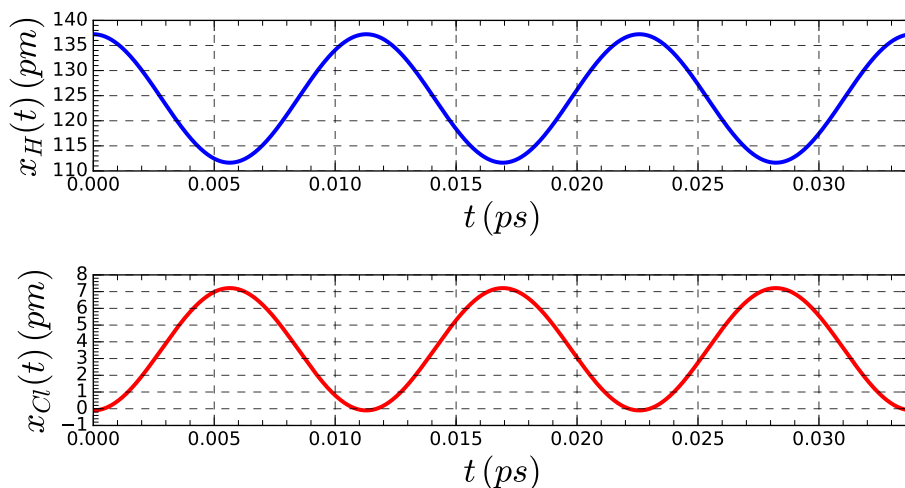


FIGURE 4 – Vibration de la molécule de chlorure d’hydrogène

2.10 Les atomes d’hydrogènes et de chlore vibrent en opposition de phase. Le mouvement du chlore d’amplitude 35 fois plus faible que celui de l’hydrogène est exagéré sur le dessin : fig.5.

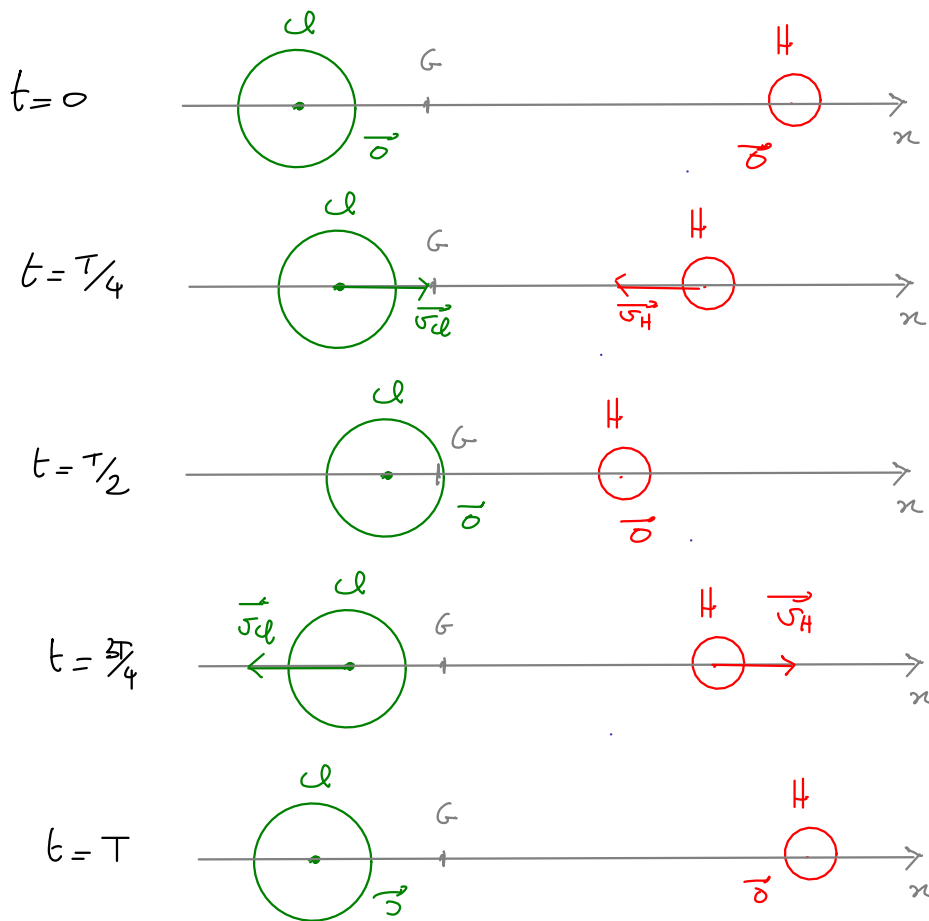


FIGURE 5 – Vibration de la molécule de chlorure d’hydrogène

3. Mesure de la constante de force k.

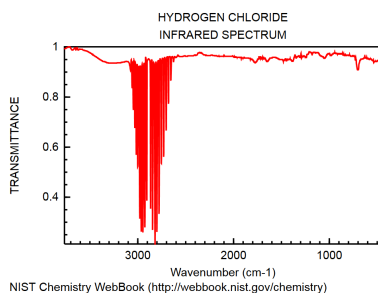


FIGURE 6 – Spectre infrarouge du chlorure d’hydrogène gazeux. Ce spectre est gradué en nombre d’onde $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} avec ν la fréquence et c la célérité de la lumière dans le vide.

3.1 Pulsation propre ω de la molécule $H - Cl$.

La bande d’absorption infrarouge est centrée sur le nombre d’onde $\sigma \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$. Or $\nu = c\sigma$ donc :

$$\omega = 2\pi c\sigma$$

A.N. : $\omega = 5,47 \times 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2 Constante de force k de la liaison.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Leftrightarrow k = \mu\omega^2$$

A.N. $\mu = 1,61 \times 10^{-27} \text{ kg}$ donne $k = 482 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. La liaison est forte.

4. Aspects énergétiques.

L’énergie mécanique du système s’écrit :

$$E_m = \frac{1}{2}m_H\dot{x}_H^2(t) + \frac{1}{2}m_{Cl}\dot{x}_{Cl}^2(t) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x_H(t) - x_{Cl}(t) - l_0)^2$$

4.1 Identifions les différents termes de l’expression de l’énergie mécanique :

$$E_m = \underbrace{\frac{1}{2}m_H\dot{x}_H^2(t)}_{\text{Energie cinétique de l'atome H}} + \underbrace{\frac{1}{2}m_{Cl}\dot{x}_{Cl}^2(t)}_{\text{Energie cinétique de l'atome Cl}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu\omega^2(x_H(t) - x_{Cl}(t) - l_0)^2}_{\text{Energie potentielle élastique}}$$

4.2 Montrons que l’énergie mécanique de l’oscillateur se conserve.

$$- \dot{x}_H(t) = -\omega(a - x_{H,eq}) \sin(\omega t)$$

$$\frac{1}{2}m_H\dot{x}_H^2(t) = \frac{1}{2}m_H\omega^2(a - x_{H,eq})^2 \sin^2(\omega t)$$

$$- \dot{x}_{Cl}(t) = -\omega\left(\frac{m_H}{m_{Cl}}a - x_{Cl,eq}\right) \sin(\omega t)$$

$$\frac{1}{2}m_{Cl}\dot{x}_{Cl}^2(t) = \frac{1}{2}m_{Cl}\omega^2\frac{m_H^2}{m_{Cl}^2}(a - x_{H,eq})^2 \sin^2(\omega t)$$

$$\frac{1}{2}m_{Cl}\dot{x}_{Cl}^2(t) = \frac{1}{2}\frac{m_H^2}{m_{Cl}}\omega^2(a - x_{H,eq})^2 \sin^2(\omega t)$$

— Énergie cinétique totale :

$$E_c = \frac{1}{2}m_H\left(1 + \frac{m_H}{m_{Cl}}\right)\omega^2(a - x_{H,eq})^2 \sin^2(\omega t)$$

— Énergie potentielle :

$$E_p = \frac{1}{2}\mu\omega^2(x_H(t) - x_{Cl}(t) - l_0)^2 = \frac{1}{2}\mu\left(x_{H,eq} + (a - x_{H,eq})\cos(\omega t) - x_{Cl,eq} + \left(\frac{m_H}{m_{Cl}}a - x_{Cl,eq}\right)\cos(\omega t) - l_0\right)^2$$

En remarquant que $x_{H,eq} - x_{Cl,eq} = l_0$, $x_{Cl,eq} = -\frac{m_H}{m_{Cl}}x_{H,eq}$ et $\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$, il vient :

$$E_p = \frac{1}{2}m_H\left(1 + \frac{m_H}{m_{Cl}}\right)\omega^2(a - x_{H,eq})^2 \cos^2(\omega t)$$

— Énergie totale :

$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2}m_H \left(1 + \frac{m_H}{m_{Cl}}\right) \omega^2 (a - x_{H,eq})^2 = \text{cste}$$

L’énergie mécanique se conserve et est égale à l’énergie initiale (totalement potentielle). Ce résultat est cohérent avec l’absence de prise en compte de phénomènes dissipatifs.

4.3 En mécanique quantique, on montre que les niveaux d’énergie vibrationnels autorisés s’écrivent :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

où ω est la pulsation propre de l’oscillateur harmonique déterminée classiquement et $n \in \mathbb{N}$.

4.3.1 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ avec $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,47 \times 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. A.N. : $E_0 = 0,18 \text{ eV}$.

$E_1 = \frac{3}{2} \hbar\omega$. A.N. : $E_1 = 0,54 \text{ eV}$.

Par conservation de l’énergie, l’énergie $h\nu$ du photon absorbé vérifie :

$$h\nu = E_1 - E_0 \Leftrightarrow \nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

A.N. : $\nu = 9,2 \times 10^{13} \text{ Hz}$ soit $\lambda = \frac{c}{\nu} = 3,27 \mu\text{m}$.

La molécule absorbe dans le rayonnement infrarouge.

4.3.2 Dans ce modèle le dernier niveau occupable a une énergie telle que sa différence avec l’énergie fondamentale est immédiatement inférieure à l’énergie de liaison. L’absorption d’un supplément d’énergie supérieure à l’énergie de liaison entraînerait la rupture de la liaison entre H et Cl . Soit n^* ce niveau, il vérifie :

$$E_{n^*} - E_0 \leq E_{HCl} \Leftrightarrow \frac{1}{2}(n^* - 1)\hbar\omega \leq E_{HCl} \quad \text{avec } n^* \in \mathbb{N}^*$$

A.N. : $n^* = 10$.