



DEVOIR SURVEILLÉ 1 – PHYSIQUE-CHIMIE

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

23.09.2018

Durée de l'épreuve : 3h00

L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'énoncé de ce devoir comporte 4 pages.

- Si, au cours de l'épreuve, vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez le sur votre copie et poursuivez votre composition en expliquant les raisons des initiatives que vous êtes amené à prendre.
- Il ne faudra pas hésiter à formuler des commentaires. Le barème tiendra compte de ces initiatives ainsi que des qualités de rédaction de la copie.
- La numérotation des exercices doit être respectée. Les résultats doivent être systématiquement encadrés.
- Les pages doivent être numérotées de la façon suivante : n° page courante/nombre total de pages.

Problème 1 – Échelles de longueur et d'énergie atomiques

En mécanique quantique, le comportement de l'électron de l'atome d'hydrogène est régi par l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi = E \varphi$$

où φ est la fonction d'onde de l'électron, E son énergie, m sa masse, r sa distance au noyau et Δ un opérateur de dérivation spatiale appelé Laplacien (dérivée seconde par rapport à l'espace).

On donne :

- $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;
- $4\pi\epsilon_0 = 1,12 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$;
- $m = 9,0 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Donner la dimension fondamentale de l'énergie E .
2. Justifier que $[e] = I.T$ où I est la dimension d'intensité électrique et T la dimension de temps.
3. Dédire des deux questions précédentes la dimension de ϵ_0 .
4. Montrer que $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ est l'échelle caractéristique de longueur au niveau atomique. En déduire l'ordre de grandeur des distances atomiques.
5. Échelle d'énergie.
 - 5.1 Déterminer l'échelle caractéristique d'énergie de l'électron, le Rydberg R_y , sous la forme :

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

- 5.2 Application numérique : calculer R_y en électron-Volt ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Problème 2 – Le chlore et sa famille

1. A quoi correspond le numéro atomique $Z = 17$ du chlore Cl ? Citer plusieurs espèces chimiques correspondant à l’élément chlore.
2. A quelle famille le chlore appartient-t-il?
3. Le chlore est-il un bon réducteur ou bon oxydant? Si le chlore est réducteur, citer alors un très fort oxydant ainsi que le nom de sa famille d’appartenance. Si le chlore est oxydant, citer alors un très fort réducteur ainsi que le nom de sa famille d’appartenance
4. Donner la configuration électronique de l’atome de chlore dans son état fondamental.
5. Quel ion, l’ion chlore a-t-il tendance à former? Expliquer pourquoi en s’appuyant sur la configuration électronique de l’ion en question.
6. Donner la configuration de la couche de valence de l’astate At ($Z = 85$) sachant qu’il est de la même famille que le chlore.
7. On donne, fig.1, l’évolution de l’énergie de première d’ionisation des éléments de la famille du chlore, c’est-à-dire l’énergie qu’il faut fournir à une mole d’atome pour en arracher le premier électron.

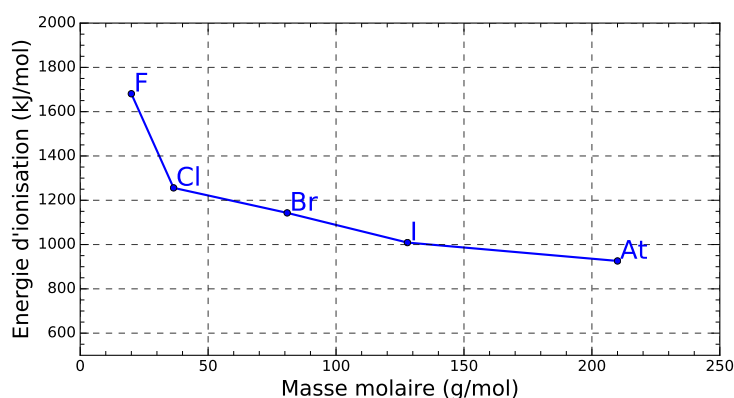


FIGURE 1 – Energie d’ionisation de quelques éléments

Expliquer la tendance observée.

Problème 3 – Vibrations harmoniques du chlorure d’hydrogène

Dans ce problème, on s’intéresse aux vibrations harmoniques de la molécule de chlorure d’hydrogène HCl . Le traitement rigoureux de ce problème requiert une approche quantique du phénomène. Ici, on se contente d’un modèle s’inscrivant dans le cadre de la mécanique classique. Ce modèle est complété par quelques résultats de la mécanique quantique. Dans l’approximation harmonique, l’interaction entre l’atome d’hydrogène et l’atome de chlore constituant la molécule, peut être modélisée par la force de rappel d’un ressort sans masse de raideur k . Cette raideur k est aussi appelée *constante de force*. **Le poids est négligeable à l’échelle atomique.**

Données :

- unités : $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$, $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$,
- longueur de la liaison $H - Cl$: $d = 128 \text{ pm}$,
- énergie de liaison $E_{H-Cl} = 4,47 \text{ eV}$
- masses atomiques : $m_H = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $m_{Cl} = 5,90 \times 10^{-26} \text{ kg}$,
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
- constante réduite de Planck : $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,
- nombre d’onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$.

1. Modélisation de la liaison interatomique.

- 1.1 Donner l’expression générale de la force de rappel qu’exerce à son extrémité B un ressort de longueur l , de longueur à vide l_0 et de raideur k . On utilisera le paramétrage la figure 2.
- 1.2 Même question pour l’extrémité A .

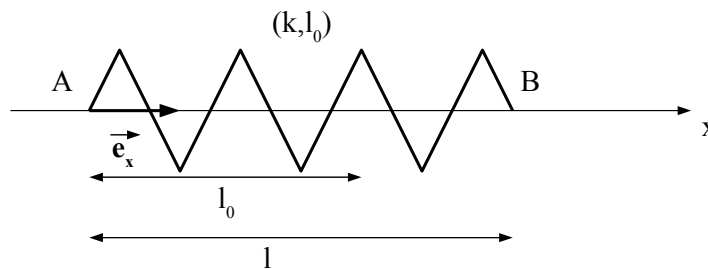


FIGURE 2 – Paramétrage d’un ressort

1.3 A l’aide des données, proposer une valeur pour la longueur à vide l_0 du ressort modélisant la liaison $H - Cl$.

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.

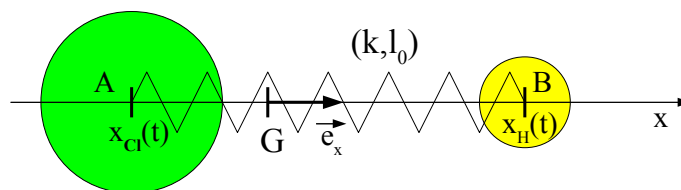


FIGURE 3 – La molécule de chlorure d’hydrogène

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 Exprimer la longueur l du ressort en fonction de $x_H(t)$ et $x_{Cl}(t)$.
- 2.2 Appliquer la relation fondamentale de la dynamique à l’atome d’hydrogène. En déduire une équation différentielle sur $x_H(t)$ et $x_{Cl}(t)$ notée (1).
- 2.3 Montrer que l’équation (1) peut se mettre sous la forme :

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

avec $\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$ appelée masse réduite de la molécule.

- 2.4 Commenter l’équation (2).
- 2.5 Exprimer la pulsation propre ω de ce système en fonction des grandeurs caractéristiques de la molécule.
- 2.6 Exprimer la position d’équilibre $x_{H,eq}$ de l’atome d’hydrogène en fonction de l_0 , m_{Cl} et m_H .
- 2.7 Donner la solution $x_H(t)$ de l’équation (2). On supposera qu’initialement $x_H(0) = a$ et $\dot{x}_H(0) = 0$.
- 2.8 En déduire l’expression de $x_{Cl}(t)$.
- 2.9 Sur un même graphique, représenter les fonctions $x_{Cl}(t)$ et $x_H(t)$. Faire apparaître la période T des oscillations.

- 2.10 Commenter le mouvement de la molécule. En particulier, représenter schématiquement la molécule aux instants $t = 0$, $t = \frac{T}{4}$, $t = \frac{T}{2}$, $t = \frac{3T}{4}$ et $t = T$ en faisant figurer à chaque fois le centre de masse et les vecteurs-vitesses des atomes d’hydrogène et de chlore.

3. Mesure de la constante de force k .

Expérimentalement, le spectre d’absorption infrarouge du chlorure d’hydrogène montre une bande d’absorption centrée sur la pulsation propre ω de la molécule (fig.4).

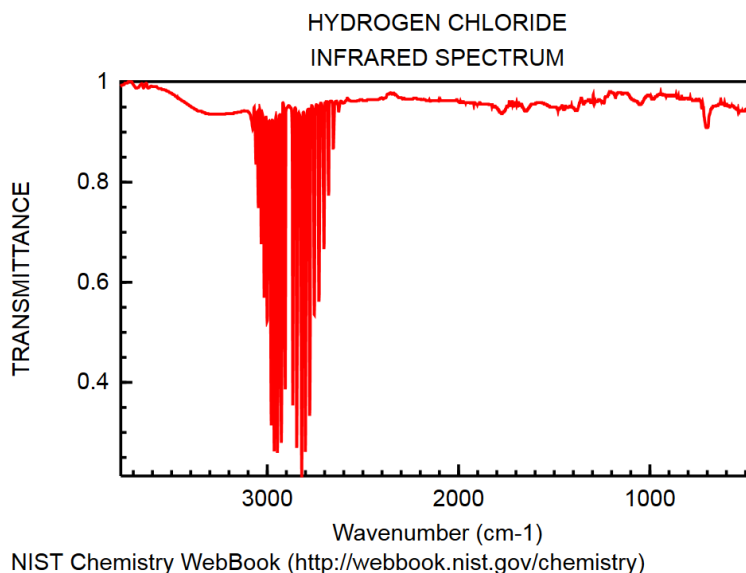


FIGURE 4 – Spectre infrarouge du chlorure d’hydrogène gazeux. Ce spectre est gradué en nombre d’onde $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} avec ν la fréquence et c la célérité de la lumière dans le vide.

3.1 Déterminer la pulsation propre de la molécule $H - Cl$.

3.2 En déduire la valeur de la constante de force k de la liaison $H - Cl$.

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 Identifier les différents termes de l’expression de l’énergie mécanique.

4.2 Montrer que l’énergie mécanique de l’oscillateur se conserve. Est-ce surprenant ?

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 Calculer l’énergie E_0 du niveau fondamental ($n = 0$) et E_1 du premier niveau excité ($n = 1$). En déduire, à partir de la relation de Planck-Einstein, la fréquence ν des photons susceptibles d’être absorbés par la molécule et de la mettre en vibration. A quelle zone du spectre électromagnétique cela correspond-il ?

4.3.2 Depuis l’état fondamental, si la molécule reçoit une énergie supérieure ou égale à l’énergie de liaison, la liaison entre les atomes H et Cl se rompt. En déduire le dernier niveau d’énergie occupable par la molécule dans le cadre du modèle harmonique.

★★★★★FIN DE L’ÉNONCÉ★★★★★