

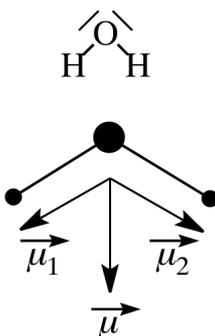
DS3 - Corrigé

Exercice n°1 : La molécule d'eau

1. H : $1s^1$; O : $1s^2 2s^2 2p^4$
2. On a :



3. L'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui d'hydrogène. Il attire donc vers lui le doublet d'électrons de la liaison covalente. Les barycentres des charges positives et négatives n'étant plus confondus, la liaison est polarisée et possède un moment dipolaire orienté depuis l'atome d'oxygène vers celui d'hydrogène.
4. Les doublets non-liants de l'atome d'oxygène se repousse et referme l'angle entre les deux liaisons.
5. Sa direction est celle de la bissectrice de l'angle entre les deux liaisons.



6. Le moment dipolaire vaut : $\mu = 2 \times \mu_{\text{OH}} \cos(52,225^\circ)$ soit $\mu_{\text{OH}} = 4,85 \times 10^{-30} \text{ C.m}$
Or, on a également : $\mu_{\text{OH}} = \delta e \times l$ soit $\delta = 0,31$.
7. L'eau est un solvant polaire (puisque la molécule d'eau possède un moment dipolaire), protique (possibilité de créer des liaisons hydrogène) et dispersant ($\epsilon_r > 40$ ce qui facilite la rupture des liaisons du composé à dissoudre en les rendant plus faibles). Il sera aisé de dissoudre un composé polaire dans l'eau.
8. Les interactions de Van der Waals sont des interactions intermoléculaires entre molécules polaires (type Keesom), entre molécules polaires et non-polaires (type Debye) ou entre molécules non-polaires (type London). Le terme prédominant correspond au terme de London.
9. Les liaisons « hydrogène » sont un cas particulier de liaisons de Van der Waals entre un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome très électronégatif possédant un doublet non-liant d'une autre molécule.

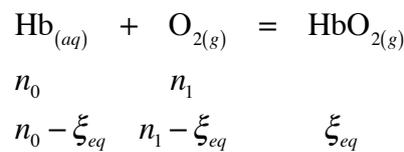
10. On a : $E_{vdW} \sim 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{hydrogène}} \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{covalente}} \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les liaisons covalentes sont les plus intenses suivies des liaisons « hydrogène » puis des liaisons de Van der Waals.

Exercice n°2 : Transport du dioxygène dans le sang

1. K_1 est trop faible pour qu'il s'agisse d'une réaction totale ($K_1 \ll 1000$).
- 2.

1. On a : $C_0 = \frac{m}{M(\text{Hb})V} = 9,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. On dresse un tableau d'avancement :



L'écriture de la constante d'équilibre donne :

$$K_1 = \frac{[\text{HbO}_{2(aq)}]_{eq} P^\circ}{[\text{Hb}_{(aq)}]_{eq} P_{\text{O}_2,eq}}$$

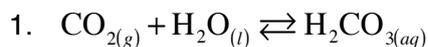
La pression en dioxygène étant supposé constante (dioxygène en excès), on a :

$$K_1 = \frac{\xi_{eq} P^\circ}{(n_0 - \xi_{eq}) P_{\text{O}_2}}$$

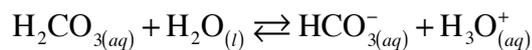
Soit

$$\xi_{eq} = \frac{K_1 n_0 P_{\text{O}_2}}{(P^\circ + K_1 P_{\text{O}_2})} = 7,85 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ et } [\text{HbO}_{2(aq)}]_{eq} = 7,85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. On trouve : $S = 83,5\%$. D'après le diagramme, la saturation devrait être comprise entre 90% et 95% donc le modèle la sous-estime légèrement.
- 3.

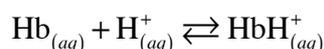


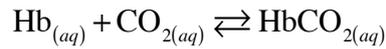
2. H_2CO_3 est un acide qui va se dissocier dans l'eau en produisant des ions oxonium.



Le pH du sang va donc diminuer.

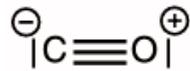
3. On peut supposer que l'hémoglobine va fixer un proton et/ou du CO_2 .





4.

1. On a pour schéma de Lewis :



2. Comme $K_3 > K_1$, l'hémoglobine fixe de préférence le monoxyde de carbone au détriment du dioxygène. Il y a donc compétition entre les deux.

5.

1. On reconnaît que $(4) = (3) - (1)$ soit $K_4 = \frac{K_3}{K_1} = 18,6$

2. On écrit l'expression de la constante d'équilibre. On a alors :

$$K_4 = \frac{P_{\text{O}_2} [\text{HbCO}_{(aq)}]}{P_{\text{CO}} [\text{HbO}_{2(aq)}]}$$

Si $[\text{HbCO}_{(aq)}] = [\text{HbO}_{2(aq)}]$ alors $K_4 = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}$.

3. D'après la loi de Dalton, on a $K_4 = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{CO}}}$. En prenant $x_{\text{O}_2} \approx 20\%$, on obtient :

$$x_{\text{CO}} \approx 1,07\%$$

4. Initialement, on est à l'équilibre donc $Q_{r_{eq}} = K_4$. En plaçant la personne dans le caisson, on modifie le quotient réactionnel qui, du fait de la forte pression partielle en dioxygène, augmente. On a alors $Q_r^{E.I} > K_4$. Le système évolue ainsi dans le sens indirect ce qui entraîne la diminution de $[\text{HbCO}_{(aq)}]$ et l'augmentation de $[\text{HbO}_{2(aq)}]$. La personne est donc désintoxiquée.

Exercice n°3 : Centres colorés dans les cristaux ioniques

I.

1. cf.cours : relation de Planck-Einstein : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, effet photoélectrique

2. cf.cours : relation de De Broglie : $\vec{p} = \hbar\vec{k} = m\vec{v}$, expérience de fentes d'Young avec des particules quantiques.

3. cf.cours

4. $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \times \psi$ pour $0 < x < a$; $\psi(0) = \psi(a) = 0$

5. On a :

- $\psi(x) = 0$ pour $x < 0$
- $\psi(x) = 0$ pour $x > a$
- pour $0 < x < a$, on résout l'équation différentielle :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \times \psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \times \psi = 0$$

soit $\psi(x) = \psi_0 \cos(kx + \varphi)$

Avec les conditions aux limites, on obtient que :

- $\psi(0) = 0 = \psi_0 \cos(\varphi)$ soit $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$
- $\psi(a) = 0 = \psi_0 \cos\left(ka \pm \frac{\pi}{2}\right) \Leftrightarrow \sin(ka) = 0 \Leftrightarrow k_n = \frac{n\pi}{a}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$

La condition de normalisation s'écrit ici :

$$\int_0^a \left| \psi_0 \cos\left(\frac{n\pi}{a}x \pm \frac{\pi}{2}\right) \right|^2 dx = 1$$

Soit après calcul : $\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}}$

Finalement, on a : $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$

6. On a : $k_n = \frac{n\pi}{a} \Leftrightarrow E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$

L'énergie de la particule confinée est donc bien quantifiée.

II. Pour un puits à trois dimensions, on obtient :

$$E_{n,p,q} = \frac{h^2}{8ma^2} (n^2 + p^2 + q^2) \text{ avec } (n,p,q) \in \mathbb{N}^{*3}$$

III. A partir du graphe fig.3 :

1. Sur le graphe, on lit que la longueur d'onde du rayonnement émis par luminescence par le cristal de sodium vaut : 450 nm (attention en fait l'échelle est logarithmique). Le rayonnement est bleu. Elle correspond à une énergie d'environ $2,8 \text{ eV}$.
2. Dans le puits infini, la plus transition de plus faible correspond à une désexcitation du niveau $(2,1,1)$ vers le niveau $(1,1,1)$. L'énergie du photon émis vaut :

$$E = E_{2,1,1} - E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

A.N. : pour le chlorure de sodium vaut $a \approx 0,55 \text{ nm}$ d'après le graphe d'où :

$$E \approx 3,7 \text{ eV} > 2,8 \text{ eV}$$

Il n'existe pas de transition énergétique expliquant la luminescence du centre coloré du chlorure de sodium dans le cadre de ce modèle.

3. Soit E' les niveaux d'énergie du puits après dilatation :

$$E' = \frac{h^2}{8mb^2}(n^2 + p^2 + q^2) = \frac{h^2}{8ma^2\delta_0^2}(n^2 + p^2 + q^2)$$

Soit :

$$E' = \frac{E}{\delta_0^2}$$

L'énergie du photon lors de la désexcitation de l'électron du niveau $(2,1,1)$ vers le niveau $(1,1,1)$ doit être égale $e \approx 2,7 \text{ eV}$ soit :

$$\frac{3h^2}{8ma^2\delta_0^2} = e$$
$$\delta_0 = \sqrt{\frac{3h^2}{8ma^2e}}$$

A.N. : $\delta_0 \approx 1,18$

Une dilatation de la maille d'un facteur 1,18 après absorption du photon par l'électron du centre coloré expliquerait la luminescence du chlorure de sodium.

4. A l'absorption, le photon a une énergie d'environ $3,7 \text{ eV}$ tandis qu'à l'émission il a une énergie de $2,7 \text{ eV}$. Les 1 eV manquant ont été absorbé par le réseau cristallin.

Exercice n°4 : Un instrument à corde - la guitare

I.

1. $[c] = \sqrt{\frac{[T]}{[\mu]}} = \sqrt{\frac{M \cdot L \cdot T^{-2}}{M \cdot L^{-1}}} = L \cdot T^{-1}$. C'est donc bien homogène.

2.

- L'onde progressive incidente se réfléchit à l'extrémité de la corde, donnant naissance à une onde réfléchie se propageant en sens inverse. La superposition des deux ondes donne alors naissance à une onde stationnaire.
- À tout instant t , on a $s(0,t) = 0$ et $s(L,t) = 0$.

c. On a : $s(0,t) = S_m \cos(\omega t + \varphi) \cos(\psi) = 0$ à tout instant t soit $\psi \equiv \frac{\pi}{2}[\pi]$. On retiendra

$\psi = \frac{\pi}{2}$ puisque $\psi > 0$ et $\psi \in]-\pi; \pi[$. L'expression de $s(x,t)$ devient alors :

$$s(x,t) = -S_m \cos(\omega t + \varphi) \sin(kx)$$

d. On a à tout instant t : $s(L,t) = -S_m \cos(\omega t + \varphi) \sin(kL) = 0$ soit $kL \equiv 0[\pi]$.

On peut ainsi écrire que : $kL = n\pi$ avec $n \in \mathbb{N}^*$

$$\text{Soit : } \lambda_n = \frac{2L}{n} \text{ et donc } f_n = \frac{c}{\lambda_n} = \frac{cn}{2L}.$$

3.

a. Déjà montré : $\lambda_n = \frac{2L}{n}$

b. On a : $s(x,t) = -S_{m_n} \cos(n\omega_1 t + \varphi_n) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

c. Pour un noeud de vibration, on a : $\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = 0$ soit $x_p = \frac{pL}{n} = p\lambda_n$ avec $p \in \mathbb{N}$ et

$$0 \leq x_p \leq L.$$

Pour un ventre de vibration, on a : $\sin\left(\frac{n\pi x'}{L}\right) = \pm 1$ soit $x'_p = (2p+1)\frac{L}{4n} = (2p+1)\frac{\lambda_n}{2}$

avec $p \in \mathbb{N}$ et $0 \leq x'_p \leq L$.

Pour le mode propre n , on a n ventres et $n-1$ noeuds (sans compter les extrémités).

d. voir figure dans le cours.

II.

1. On a : $\lambda_1 = \frac{c}{f_1} = 2L$ soit $c = 2L \times f_1 = 140,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. On en déduit que : $T = c^2 \times \mu = 142,7 \text{ N}$.

2.

a. On veut $f'_1 = 2f_1$. Or, on a : $c = 2L \times f_1 = 2L' \times f'_1$ soit $L' = \frac{L}{2}$.

b. On a : $f'_1 = 2f_1 = K^{12} \times f_1$ soit $K = 2^{\frac{1}{12}}$.

c. On veut $f = K \times f_1$. Or, on a : $c = 2L \times f_1 = 2(L - \Delta x) \times f$ soit $L - \Delta x = \frac{L}{K}$ et donc

$$\Delta x = L \left(1 - \frac{1}{K} \right).$$

d. En imposant un noeud au quart ou au trois quarts de la longueur de la corde, on définit la longueur d'onde du mode propre sélectionné comme étant égal à $\lambda = \frac{L}{4}$. De ce fait, la célérité étant la même pour tous les modes propres, la fréquence donnée par la relation $f = \frac{c}{\lambda}$ est donc quatre fois supérieure à celle de la corde de La soit 440 Hz.

3.

- a. De façon évidente, le signal n'est pas sinusoïdal. Il contient par ailleurs plusieurs harmoniques dans son spectre.
- b. La présence d'harmoniques dans le spectre s'explique par l'existence de plusieurs mode propre dans la composition du signal enregistré.
- c. On repère les notes suivantes : La3, La4, Mi5, La5, Do#6, Mi6, La6, Do#7, entre Fa et Fa#7.
- d. Les notes Mi et Do# sont déjà présentes dans l'enregistrement d'un La. C'est la raison pour laquelle l'accord joué est harmonieux.