

Devoir surveillé n°3**Problème n°1 : La molécule d'eau**

Données :

- dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité de l'hydrogène H vaut 2,2 et celle de l'oxygène O vaut 3,44 .
- l'unité de moment dipolaire appelée le Debye (D) : $3,30^{-30} \text{ C.m}$
- la charge élémentaire : $e = 1,610^{-19} \text{ C}$

1. Donner les structures électroniques des atomes d'hydrogène et d'oxygène.

2. Proposer une formule de Lewis pour la molécule d'eau (en la justifiant).

3. Expliquer pourquoi la liaison OH est polarisée.

L'étude expérimentale permet de constater que la molécule d'eau est plane, coudée, effectuant un angle de $104,45^\circ$ avec une distance entre oxygène et hydrogène qui vaut $95,4 \text{ pm}$.

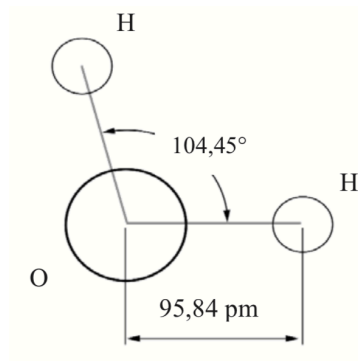


Figure 1 : Géométrie de la molécule d'eau

4. Comment interpréter le fait que l'angle ne soit pas celui qui existe dans un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$) autour de son centre vers deux sommets ?

5. La molécule d'eau possède un moment dipolaire égal à $1,8 \text{ Debye}$. Préciser sa direction et son sens sur un schéma.

6.

- 6.1. Exprimer le moment dipolaire total de la molécule d'eau en fonction de celui de la liaison O-H noté μ_{OH} . Déduire numériquement μ_{OH} .

6.2. Donner l'expression du moment dipolaire de la liaison O–H noté μ_{OH} en fonction de la charge élémentaire e , de la charge partielle δ la charge partielle portée par l'atome d'hydrogène et de la longueur de la liaison l .

6.3. Dédurre la charge partielle δ .

7. L'eau est un solvant polaire ou apolaire ? Dispersant ou non-dispersant ? Protique ou non-protique ? Préciser dans chaque cas les conséquences de cette propriété.

8. Définir ce qu'on appelle les forces de Van der Waals. Combien de types distingue-t-on ? Lequel est prédominant ?

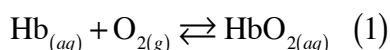
9. Définir les interactions dites liaisons hydrogène. De quelle nature sont-elles ?

10. Pouvez-vous donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison hydrogène et la comparer aux autres liaisons chimiques que vous connaissez ?

Problème n°2 : Transport du dioxygène dans le sang

Dans l'organisme, l'hémoglobine du sang permet le transport du dioxygène des poumons vers les organes. On étudie par la suite un modèle simplifié des transformations chimiques liées à ce transport. Le sang est assimilé à une solution aqueuse. L'hémoglobine sera notée $\text{Hb}_{(aq)}$ et le dioxygène dans le sang $\text{O}_{2(aq)}$.

Au niveau des poumons, l'hémoglobine fixe le dioxygène pour former de l'oxyhémoglobine $\text{HbO}_{2(aq)}$. L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est :



avec $K_1 = 39$.

Données :

- $M(\text{Hb}) = 1,6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- couple acide/base du dioxyde de carbone $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} / \text{HCO}_3^-$ ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ correspond au CO_2 dissous dans l'eau)

1. Peut-on considérer la réaction comme totale ?

2. À l'état initial, on suppose qu'un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang contient une masse $m = 15 \text{ g}$ d'hémoglobine et la pression partielle en dioxygène est constante et vaut $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ kPa}$.

1. Calculer la concentration initiale C_0 en hémoglobine du sang.

2. Calculer la concentration finale en oxyhémoglobine dans le sang.

3. En déduire la saturation $S = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}]_{\text{initiale}}}$ de l'hémoglobine dans le cadre de ce modèle.

Comparer au document de la figure ci-après et commenter la validité du modèle.

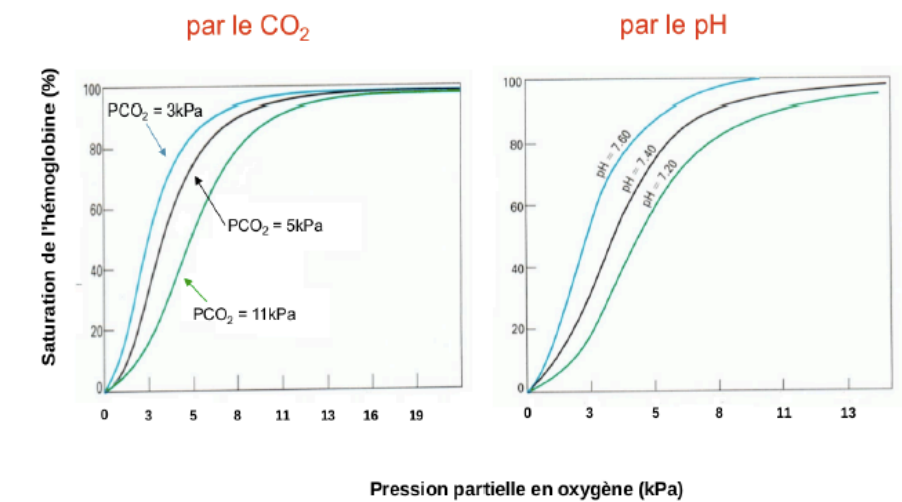


Figure 1 - Évolution de la saturation de l'hémoglobine en fonction de la pression partielle en dioxygène pour différentes valeurs de pH ou de pression partielle en dioxyde de carbone

4. Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles et se dissout dans le sang.

1. Écrire l'équation notée (2) de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone gazeux et l'eau.

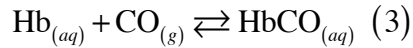
2. Pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ? Écrire la réaction du dioxyde de carbone dissous avec l'eau.

3. Proposer une explication à la variation de la saturation de l'oxyhémoglobine qui résulte de la variation de pH et/ou de la variation de la pression partielle en CO_2 . On écrira à chaque fois l'équation de la réaction chimique proposée.

4. La combustion d'une substance contenant du carbone produit du monoxyde de carbone CO dans certaines conditions, par exemple dans les poêles ou fourneaux mal aérés, ou dans la fumée de cigarette.

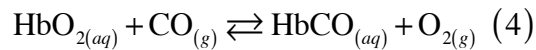
1. Proposer une formule de Lewis pour le monoxyde de carbone (avec justification).

2. L'équation associée à la réaction entre le monoxyde de carbone et l'hémoglobine s'écrit :



avec $K_3 = 727$. Commenter.

5. Au sein de l'organisme, il y a donc une compétition entre le dioxygène et le monoxyde de carbone pour se fixer sur l'hémoglobine (équations (1) et (3)). On atteint un état d'équilibre correspondant à l'équation :



1. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_4 associée à l'équation (4) .

2. Pour quelle valeur du rapport des pressions partielles $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}}$ le dioxygène et le monoxyde de carbone se fixent-ils également sur l'hémoglobine?

3. Estimer le pourcentage de monoxyde de carbone atmosphérique correspondant à la question précédente (une telle concentration entraîne une mort très rapide par asphyxie).

4. Une personne empoisonnée au monoxyde de carbone est placée dans un caisson hyperbare dans lequel on impose une concentration élevée en dioxygène. Expliquer qualitativement l'action du caisson hyperbare.

Problème n°3 : Centres colorés des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont constitués d'un arrangement tri-dimensionnel périodique d'anions et de cations. Soumis à des rayons X, un anion peut être éjecté du cristal, laissant une lacune dans le réseau périodique. Cette lacune très électronégative peut alors piéger un électron : un centre coloré est formé.

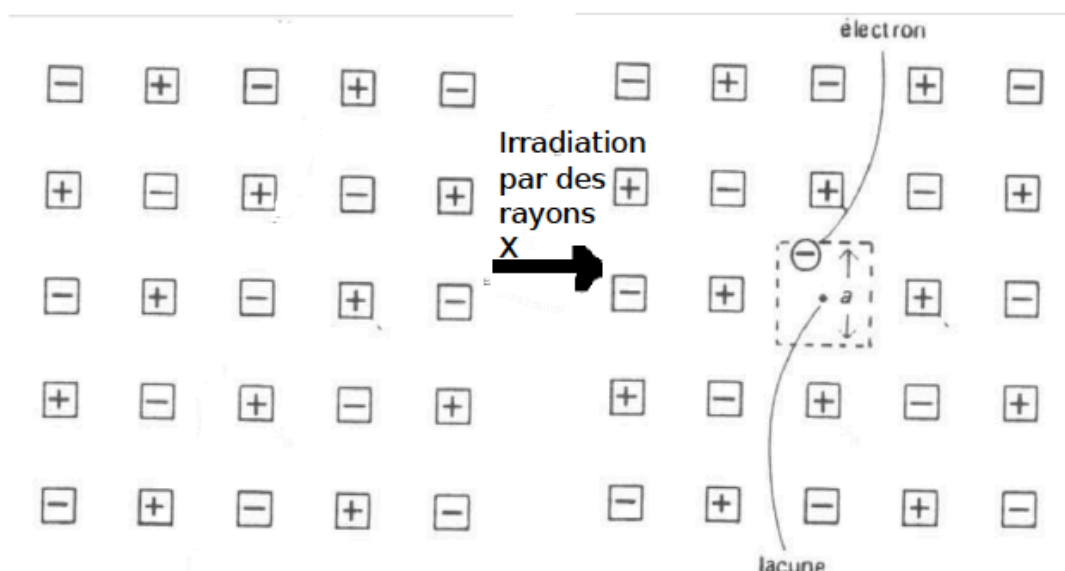


Figure 1 : Formation d'un centre coloré d'un cristal ionique

Données :

- masse de l'électron $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
 - constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
 - définition de l'électron-Volt $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- I. Dans un premier temps, on modélise la lacune par un puits de potentiel infini 1-D de largeur a . L'électron est confiné dans ce puits modélisé par le potentiel

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{si } 0 < x < a \\ +\infty & \text{si } x > a \end{cases}$$

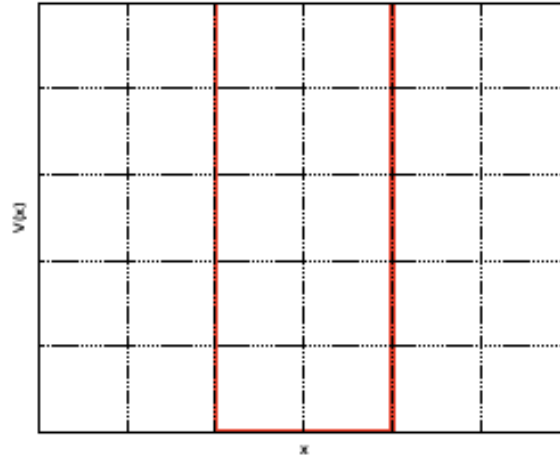


Figure 2 : Allure du puit de potentiel infini

1. Énoncer la relation de Planck-Einstein et définir le photon. Décrire en quelques lignes et un schéma une expérience illustrant la nécessité de l'introduction de l'aspect corpusculaire de la lumière.

2. Énoncer la relation de de Broglie. Décrire en quelques lignes et un schéma une expérience illustrant la nécessité de l'introduction d'une onde de matière.

3. Énoncer les deux postulats de la mécanique quantique. Les écrire dans le cas d'un problème à une dimension.

4. Écrire l'équation de Schrödinger pour la particule lorsque celle-ci se trouve dans le puits. Établir les conditions aux limites sur la fonction d'onde ψ .

5. Exprimer $\psi(x)$ suivant que $x < 0$, $0 < x < a$ ou $x > a$.

6. Montrer que l'énergie de la particule confinée est quantifiée. Dédurre le spectre en énergie E_n du centre coloré et le représenter.



- II. En fait le puits est tri-dimensionnel. L'électron se comporte alors de manière analogue à trois cordes vibrantes indépendantes confinées sur une longueur a . Exprimer le spectre en énergie en fonction de trois entiers non nuls (n, m, p) .



- III. A partir du graphe suivant :

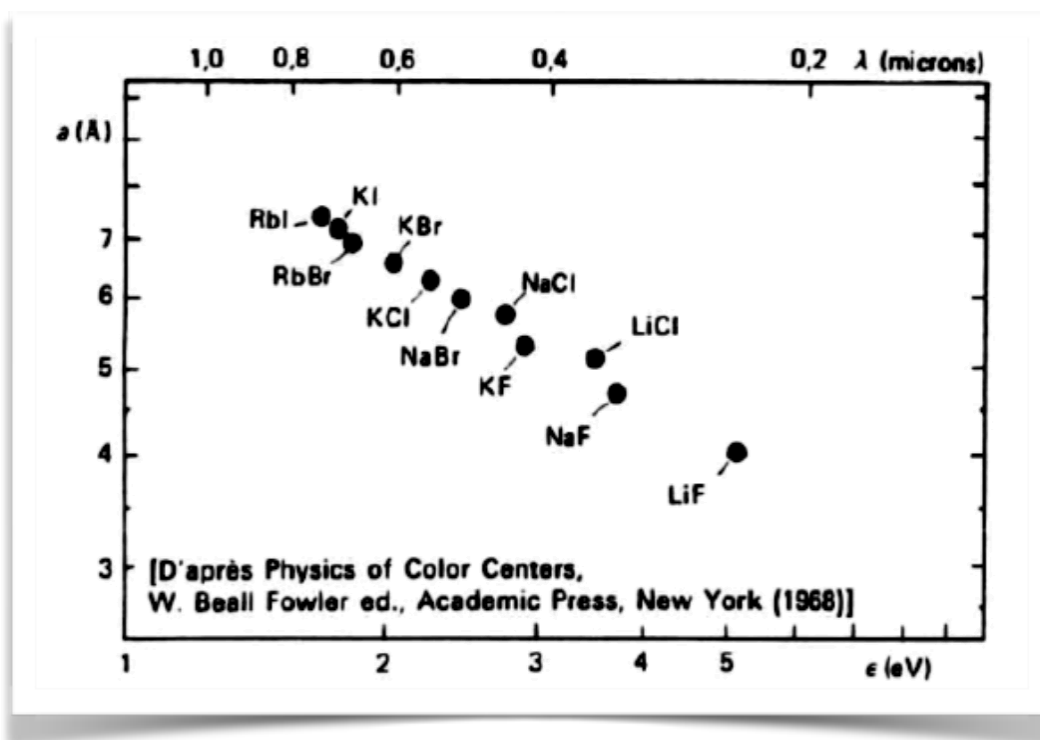


Figure 3 : Propriétés des centres colorés des cristaux ioniques où a est la taille de la lacune en Angström ($1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$), λ la longueur d'onde du rayonnement émis par le cristal lorsqu'on l'illumine avec de la lumière blanche et E l'énergie correspondante en électron-Volt.

- Déterminer la couleur du rayonnement de luminescence du chlorure de sodium contenant des centres colorés.

- Existe-t-il une transition énergétique de l'électron correspondant à ce rayonnement ?

- En fait, après absorption d'un photon, la lacune se déforme, l'électron se désexcite en émettant un photon et enfin la lacune reprend sa forme initiale.

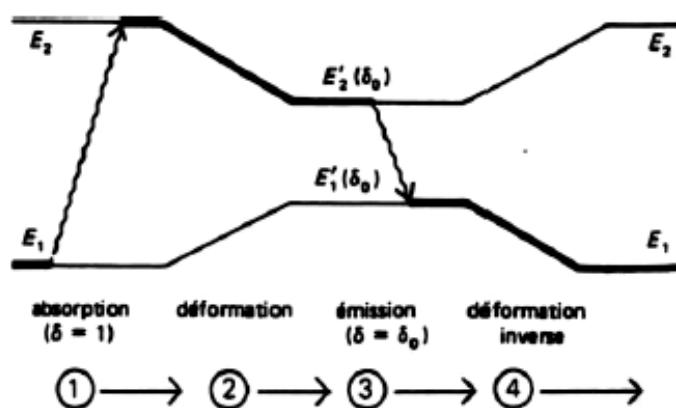


Figure 4 : Évolution de la lacune d'un point de vue énergétique

Pour simplifier, on suppose que la lacune se dilate d'un facteur δ_0 : sa taille passe de a à $b = \delta_0 a$. Déterminer δ_0 .

4. A votre avis, que devient alors, l'excédent d'énergie capté par le centre coloré ?

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

I. Généralités sur les ondes stationnaires

Une corde de longueur L est fixée à ses deux extrémités. La corde est considérée comme étant sans épaisseur, inextensible et sans raideur. On note μ sa masse linéique (masse par unité de longueur). Les frottements ainsi que le poids sont négligés devant la force de tension T de la corde, qui est supposée constante le long de la corde.

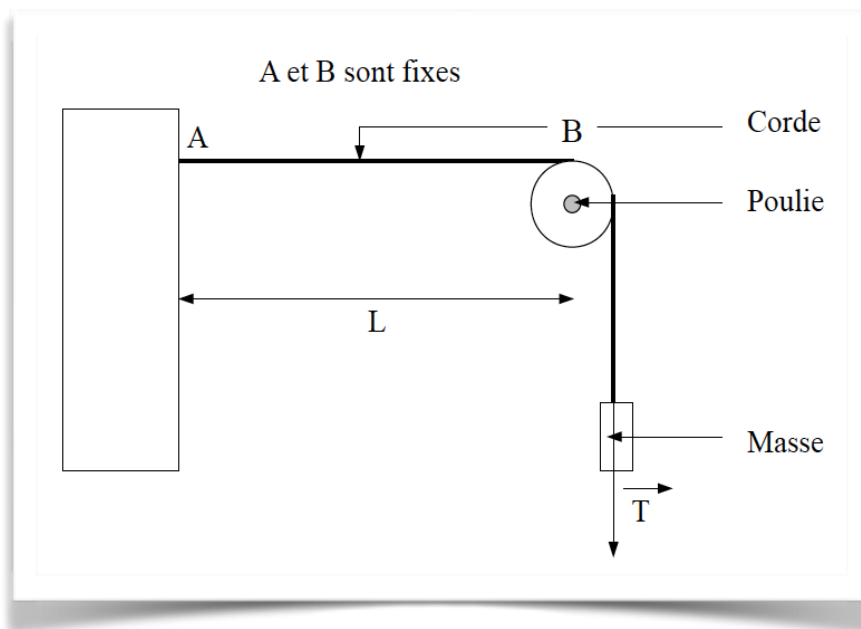


Figure 1 : Schéma du dispositif étudié d'une corde fixée à ces deux extrémités

1. La célérité de l'onde sur la corde est donnée par la formule :

$$c = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

Vérifier l'homogénéité de cette relation.

2. On cherche l'expression des ondes stationnaires qui peuvent naître dans la corde. On rappelle l'expression d'une onde stationnaire de pulsation ω et de longueur d'onde λ :

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

$s(x,t)$ étant la déformation de la corde à l'instant t et l'abscisse x , S_m l'amplitude de l'onde,

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$, φ et ψ des constantes appartenant à $]-\pi; \pi]$.

- a. Expliquer physiquement l'existence d'ondes stationnaires dans la corde.

- b. Traduire mathématiquement la fixité de la corde à ses extrémités.

- c. En supposant $\psi > 0$, déterminer sa valeur.

- d. Montrer alors que ω ne peut prendre qu'une série de valeur discrètes ω_n , dites pulsations propres, avec n entier positif. Montrer que les fréquences propres f_n s'écrivent en fonction de L , c et n :

$$f_n = \frac{nc}{2L}$$

3. À chaque valeur de n correspond un mode de vibration. Le mode $n=1$ est appelé mode fondamental. Le mode correspondant à $n > 1$ est appelé harmonique de rang n .
- a. Quelle est alors la relation entre la longueur de la corde L et la longueur d'onde λ_n de ce mode ?

- b. Exprimer la déformation $s_n(x, t)$ en fonction de son amplitude S_{m_n} , de la phase temporelle à l'origine φ_n , de la pulsation ω_1 du fondamental, ainsi que de L , x , t et n .

- c. Donner les positions des noeuds et des ventres de vibration dans le mode n . Combien de noeuds et de ventres ce mode possède-t-il ?

- d. Représenter l'allure de la corde aux instants de vibration extrême pour les modes de vibration correspondant au fondamental et aux deux harmoniques suivants. Préciser la position des noeuds et des ventres sur le schéma.

II. Application à la guitare

Un son musical est caractérisé par sa hauteur c'est-à-dire sa fréquence, son intensité, son timbre c'est-à-dire sa composition spectrale. Une guitare est composée de six cordes de longueur L mais de tension réglable. Les vibrations de la corde sont supposées nulles aux deux extrémités de la corde. Le couplage avec la table de la guitare est ici négligé.

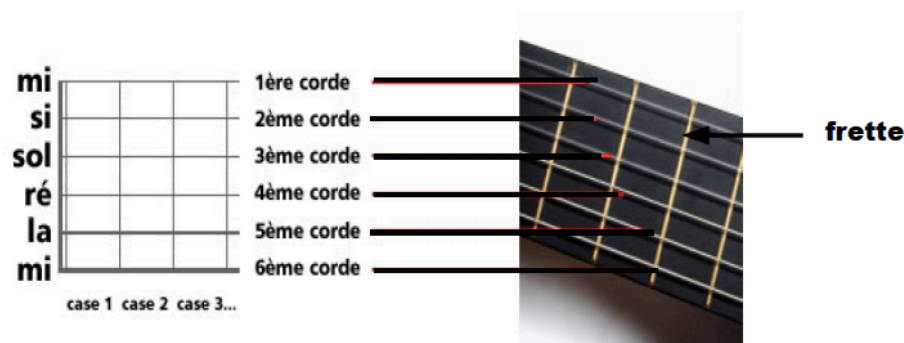


Figure 2 : Identification des cordes sur un manche de guitare

Les notes indiquées sur la figure ci-dessus correspondent aux notes émises pour la corde jouée à vide, c'est-à-dire sans appuyer sur aucune frette.

1. Pour la cinquième corde, on donne : $L = 0,64\text{ m}$ et $\mu = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$. Calculer la tension T à exercer pour obtenir la note La, de fréquence propre la plus basse $f_1 = 110 \text{ Hz}$.

2. Pour le guitariste, les notes accessibles sont quantifiées par des barrettes métalliques (frettes) placées sur le manche. Ces frettes permettent de réduire momentanément la longueur L de la corde, la tension T restant constante. En bloquant la corde avec le doigt contre la frette, le guitariste obtenir la note voulue.
- a. Dans le cas de la corde de La, de longueur L , où placer la frette de manière à obtenir la note à l'octave supérieure, c'est-à-dire pour doubler la fréquence du fondamentale et donc obtenir la fréquence $f'_1 = 2f_1$?

- b. La guitare s'appuie sur la gamme dodécaphonique (douze sons) : Do - Do# - Ré - Ré# - Mi - Fa - Fa# - Sol - Sol# - La - La# - Si - Do (à l'octave supérieure). L'intervalle entre deux notes successives de cette gamme s'appelle le demi-ton. Le sigle # signifie qu'un demi-ton est ajouté à la note. On passe d'une note de la gamme à la note suivante en multipliant la fréquence toujours par la même constante K . En répétant l'opération douze fois, on retrouve l'intervalle d'une octave. Calculer la valeur de la constante K .

- c. Déterminer en fonction de K et de L (longueur de la corde pour la note fondamentale La), la distance Δx , sur le manche, entre les deux frettes consécutives permettant de passer du La au La# (Δx est donc la distance séparant les deux premières frettes). Calculer la valeur de Δx .

- d. Le fait d'effleurer la corde, sans la presser complètement, permet de la laisser vibrer sur toute sa longueur en imposant un noeud de vibration à l'endroit où l'on pose le doigt. Ceci a pour effet de supprimer une partie des harmoniques. Dans le cas de la corde de La, de fréquence fondamentale $f_1 = 110 \text{ Hz}$, en effleurant la corde soit au quart, soit aux trois quarts de sa longueur L , un son plus aigu et très proche de celui du diapason, avec seulement quelques harmoniques supplémentaires, est émis. Évaluer la fréquence f du diapason.

3. On enregistre le son émis par une corde de la guitare. La note jouée est un La. On réalise son analyse spectrale.

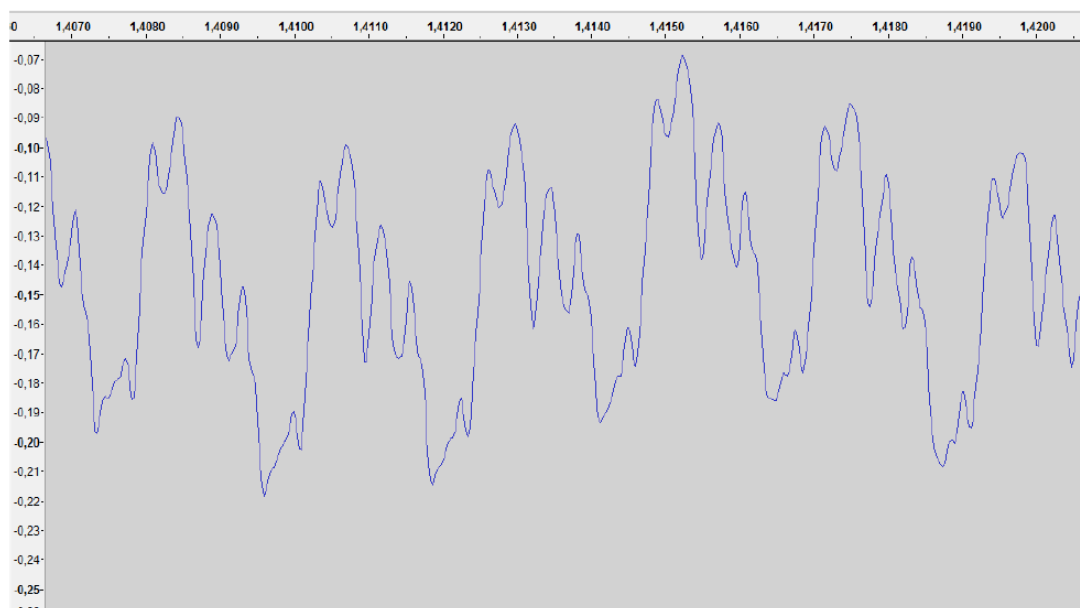


Figure 3a : Signal enregistré pour la note La

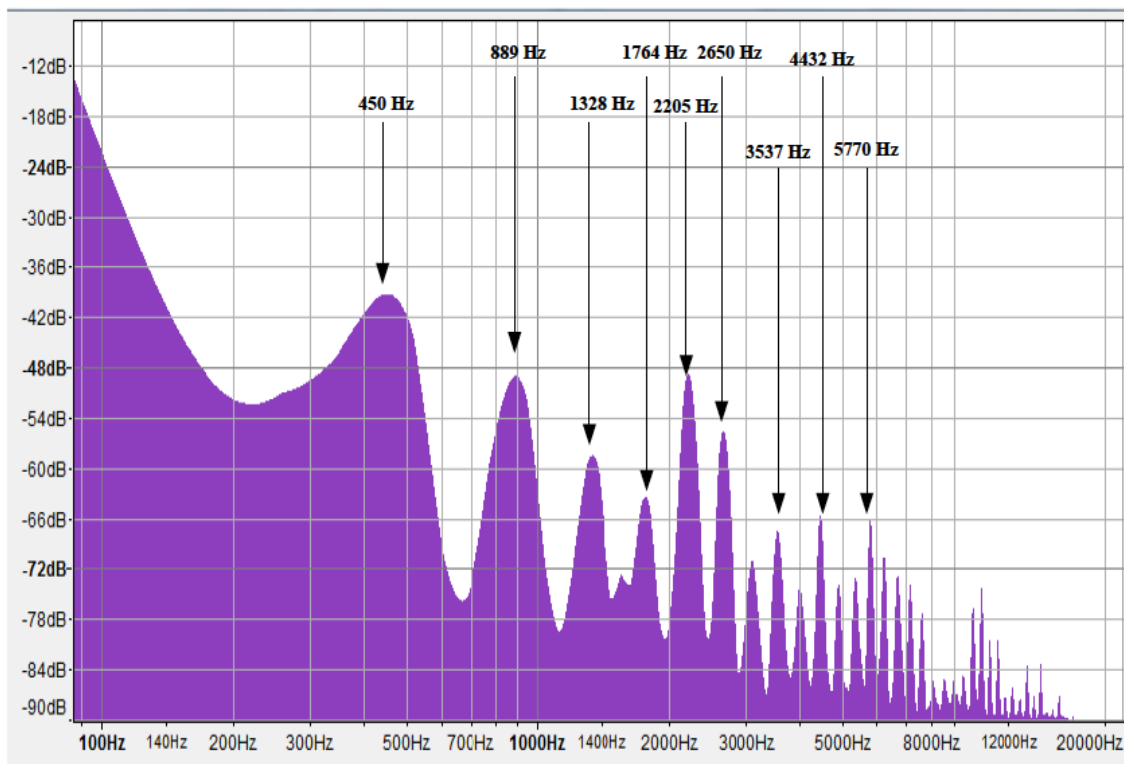


Figure 3b : Décomposition en série de Fourier du signal enregistré

a. Le signal enregistré est-il sinusoïdal ? Pourquoi ?

b. Expliquer l'origine des fréquences apparaissant sur le spectre.

c. On fournit ci-dessous les fréquences des notes. Déterminer les notes correspondant approximativement à ces fréquences.

notation									
latine	anglo-saxonne	Octave							
		-1	0	1	2	3	4	5	6
do (ut)	C	16,35	32,70	65,41	130,81	261,63	523,25	1046,50	2093,00
do #	C #	17,32	34,65	69,30	138,59	277,18	554,37	1108,73	2217,46
ré	D	18,35	36,71	73,42	146,83	293,66	587,33	1174,66	2349,32
ré #	D #	19,45	38,89	77,78	155,56	311,13	622,25	1244,51	2489,02
mi	E	20,60	41,20	82,41	164,81	329,63	659,26	1318,51	2637,02
fa	F	21,83	43,65	87,31	174,61	349,23	698,46	1396,91	2793,83
fa #	F #	23,12	46,25	92,50	185,00	369,99	739,99	1479,98	2959,96
sol	G	24,50	49,00	98,00	196,00	392,00	783,99	1567,98	3135,96
sol #	G #	25,96	51,91	103,83	207,65	415,30	830,61	1661,22	3322,44
la	A	27,5	55	110	220	440	880	1760	3520
la #	A #	29,14	58,27	116,54	233,08	466,16	932,33	1864,66	3729,31
si	B	30,87	61,74	123,47	246,94	493,88	987,77	1975,53	3951,07

(fréquences en hertz)

Figure 4 : Tableau des fréquences pour les différentes notes aux différents octaves

- d. Expliquer pourquoi l'accord de La majeur qui consiste à jouer simultanément les notes La, Do# et Mi est harmonieux.