

## Colle n° 21 : Chimie 3 + Mécanique quantique 1

**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  $\text{Na}^+/\text{Na}$  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 - Pile de concentration :** On considère une pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre, l'une à  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi pile n°1) et l'autre à  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi pile n°2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ) assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles. On donne  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ .

- Faire un schéma de la pile. Déterminer ses pôles, les équations bilans des réactions se produisant dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile. Déterminer la f.é.m. de cette pile.
- Déterminer les concentrations finales dans chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.
- Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont salin.

**Exercice 3 - 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  $\text{MnO}_4^-$  en solution ont une coloration violette alors que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  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 4 - Équilibre de dismutation de  $\text{NO}_2$  :**

- 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  $P_{\text{NO}_2}$  du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.
  - Calculer la valeur de  $K$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Données :  $E_1^0 = 0.83 \text{ V}$  et  $E_2^0 = 0.85 \text{ V}$ .

**Exercice 5 - 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 voisinage de  $p_0$  au premier ordre en  $\delta p$ .

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

Par définition d'une gaussienne,  $\sigma_p$  représente l'écart-type de la distribution, soit la grandeur  $\Delta p$  de l'inégalité d'Heisenberg.

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

On donne

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

5. 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  $\Delta x$  que l'on définira.

6. Est-ce cohérent avec l'inégalité de Heisenberg spatiale ?

7. Où se trouve le maximum de la densité de probabilité à la date  $t$  ? Interpréter sa dépendance en  $t$ .

**Exercice 6 - Système à deux particules :** Soit un système de 2 particules indépendantes d'amplitude de probabilité  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$  avec  $\vec{r}_1$  la position de la première particule et  $\vec{r}_2$  la position de la seconde particule. On admet ici que le terme  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$  de l'équation de Schrödinger à une particule doit être remplacé ici par la somme  $-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2$  représentant chacun un laplacien s'appliquant uniquement sur  $\vec{r}_1$  ou sur  $\vec{r}_2$ .

1. Justifier que l'on peut mettre la fonction d'onde sous la forme  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \Psi_1(\vec{r}_1, t)\Psi_2(\vec{r}_2, t)$ .

2. Montrer que l'équation de Schrödinger appliquée à cette fonction peut se décomposer en 2 équations, l'une agissant sur  $\Psi_1$ , l'autre sur  $\Psi_2$ .

3. En déduire l'expression de l'énergie totale  $\mathcal{E}$  en fonction de l'énergie de chaque particule.