

Corrigé de l'épreuve C de l'année 2008, agrégation de sciences physiques option chimie.

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot, je tiens à remercier Raymond Grüber pour son aide précieuse. Si vous voyez une erreur, envoyez un mail à agregation-chimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modification 3.0 non transposé.

Désulfuration de gazoles

A. Étude des réacteurs en milieu pseudo-homogène

A.I. Relations générales

A.I.1.

$$\underbrace{F_{i,e}}_{\text{flux d'entrée}} = \underbrace{F_{i,s}}_{\text{flux de sortie}} + \underbrace{D_i}_{\text{consommation}} + \underbrace{\frac{dn_i}{dt}}_{\text{Terme d'accumulation}} \quad (\text{I})$$

$$\underbrace{F_{j,e}}_{\text{flux d'entrée}} + \underbrace{D_j}_{\text{production}} = \underbrace{F_{j,s}}_{\text{flux de sortie}} + \underbrace{\frac{dn_j}{dt}}_{\text{Terme d'accumulation}} \quad (\text{I}')$$

Les deux relations résultent d'un bilan de matière sur un volume donné et traduisent la conservation de la matière.

$$\text{A.I.2. } r_i = v_i \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ et } D_i = v_i \frac{d\xi}{dt}$$

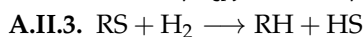
On a alors $D_i = V \times r_i$. On passe de r_i intensive à D_i extensive. De même $D_j = V \times r_j$.

A.II. Réacteur fermé parfaitement agité RPAF

A.II.1. Dans un RPAF, il n'y a aucun flux d'entrée ou de sortie. On a donc :

$$D_i + \frac{dn_i}{dt} = 0 \text{ et } D_j = \frac{dn_j}{dt}$$

$$\text{A.II.2. } r_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \text{ et } r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt}$$



Pour un RPAF, on a $F_{i,e} = F_{i,s} = 0$. La relation I permet d'écrire :

$$V \times r = -\frac{dn_{\text{HS}}}{dt}$$

En supposant que la vitesse de réaction r admet un ordre partiel de 1 par rapport à $[\text{RS}]$ on a $r = k[\text{RS}]$. Il faut intégrer l'équation différentielle suivante entre 0 et t :

$$k[\text{RS}] = -\frac{d[\text{RS}]}{dt}$$

On a donc :

$$\ln\left(\frac{[\text{RS}]}{[\text{RS}]_0}\right) = -kt$$

En traçant $\ln([\text{RS}]) = f(t)$ on doit alors obtenir une droite de pente $-k$. Lorsqu'on le fait, on obtient bien une droite avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9998$, on a bien un ordre 1. On trouve $k = 0,60 \text{ h}^{-1}$.

A.III. Réacteur parfaitement agité continu RPAC

A.III.1. Le temps de passage correspond au temps moyen que passe une particule dans le réacteur.

A.III.2. On suppose qu'en dehors du réacteur, le système n'évolue plus. En sortie du réacteur, la concentration du réactif est donc égale à celle à l'intérieur du réacteur : $C_i = C_{i,s}$.

A.III.3. Dans la relation (I), on est en régime permanent ce qui donne :

$$F_{i,e} = F_{i,s} + V \times r_i$$

$$r_i = \frac{F_{i,e} - F_{i,s}}{V}$$

Ici, toutes les grandeurs sont indépendantes du temps et peuvent être contrôlée. La vitesse de réaction peut être connue à partir des seules valeurs des débits entrants et sortants.

A.III.4. Le débit volumique d'entrée est égal au débit volumique de sortie, on a donc $F_i = C_i Q$. On peut alors réécrire la relation (I) :

$$Vr_i = Vk[\text{R}]_s^n = ([\text{R}]_e - [\text{R}]_s)Q$$

On a donc :

$$\tau k[\text{R}]_s^n = [\text{R}]_e - [\text{R}]_s$$

A.III.5. En supposant un ordre partiel de 1 pour le réactif R, il faut tracer : $\frac{[\text{R}]_e - [\text{R}]_s}{[\text{R}]_s}$

en fonction de τ , la pente est alors égale à k .

A.N. :

$$\frac{[\text{R}]_e - [\text{R}]_s}{[\text{R}]_s} = 0,60\tau \quad R^2 = 0,99998$$

On vérifie que l'ordre partiel est de 1 et que $k = 0,60 \text{ h}^{-1}$.

A.III.6. Les calculs menés en A.II.3 et A.III.5 concordent sur l'ordre et la valeur de k . C'est logique vu que seule la méthode de mesure est différente. k est une grandeur qui dépend des réactions élémentaires mise en jeu et pas des paramètres physiques de la réalisation de l'expérience du moment qu'elles ne modifient pas le chemin réactionnel.

A.IV. Vitesse « initiale »

A.IV.1. La vitesse initiale serait la vitesse pour un temps de réaction t tendant vers zéro, ici, on contrôle seulement le temps de passage qui est un temps moyen de séjour dans le réacteur. De plus, il peut y avoir une période d'induction non négligeable devant le temps de séjour. On ne peut alors plus considérer le réacteur comme en régime permanent.

Remarque : Attention, dans un RPAC, la distribution des temps de séjour peut être hétérogène, le temps de séjour τ est la valeur moyenne du temps que passe la particule dans le réacteur. Certaines particules peuvent séjourner un temps beaucoup plus long et d'autres un temps plus court.

A.IV.2. Avec un RPAC, on peut diminuer le temps de passage τ en augmentant fortement le débit. En diminuant le temps de passage, on peut alors extrapoler la vitesse initiale. la donnée de $v(\tau)$ extrapolée à $\tau = 0$ peut permettre d'accéder à la vitesse initiale.

A.V. AEQS

A.V.1. On peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à une espèce dont la formation est difficile et dont la disparition est facile. On a donc des espèces dont la vitesse de consommation est égale à la vitesse de formation. De plus, cette relation n'est valable qu'après un certain temps appelé temps d'induction au bout duquel la concentration en espèce « furtive » est stabilisée.

Remarque : On ne peut pas dire que la vitesse de disparition est très grande devant celle d'apparition car on ne peut pas consommer ce que l'on n'a pas encore produit.

A.V.2. On applique l'AEQS à $[R_aS^\bullet]$ en écrivant que sa vitesse de formation est négligeable :

$$\frac{[R_aS^\bullet]_e - [R_aS^\bullet]_s}{\tau} \approx 0$$

A.VI. Réacteur piston

A.VI.1. Si la section du réacteur n'est pas constante, on a alors un paramètre indépendant de la section.

A.VI.2. On reprend l'expression de la vitesse vue à la question A.I.1, on est en régime permanent donc le terme d'accumulation est nul.

$$F_{i,e} = F_{i,s} + dVr_i$$

On en déduit :

$$r_i = -\frac{dF}{dV}$$

A.VI.3. On a $F(V') = QC_i(V')$ on a alors :

$$-r_i = \underbrace{Q \frac{dC_i}{dV}}_{\text{Lié à la réaction chimique}} + \underbrace{\frac{dQ}{dV} C_i}_{\text{Lié à la variation de débit volumique suite à la réaction}}$$

A.VI.4. $dt_s = \frac{dV}{Q}$

$t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q}$ Cette intégrale ne dépend pas du constituant, elle est donc unique pour tous les constituants.

A.VI.5. Dans le cas le plus général, s'il y a variation du débit volumique dans le réacteur, il n'y a pas de lien entre les deux valeurs $\tau = \frac{V}{Q_e}$.

A.VI.6.

A.VI.6.a. Il n'y a pas de variation du débit volumique, on a donc $\tau = t_s$. On a également : $-r_i = Q \frac{dC_i}{dV} = \frac{dC_i}{dt_s} = \frac{dC_i}{d\tau}$

A.VI.6.b. Un RP est l'équivalent d'une suite de RPAF mis sur un chariot roulant. On a alors une vision du système ou formellement le temps est l'analogue de l'abscisse.

A.VI.6.c. $d\tau = -\frac{dC_i}{r_i}$ On intègre la relation à variables séparables :

$$\int_0^\tau dt = - \int_{[R]_e}^{[R]_s} \frac{dC_i}{kC_i^n}$$

On en déduit pour $n \neq 1$:

$$\tau = -\frac{1}{k} \left[\frac{1}{1-n} C_i^{-n+1} \right]_{[R]_e}^{[R]_s} = -\frac{1}{k} \frac{1}{1-n} \left([R]_s^{-n+1} - [R]_e^{-n+1} \right)$$

Pour $n = 1$:

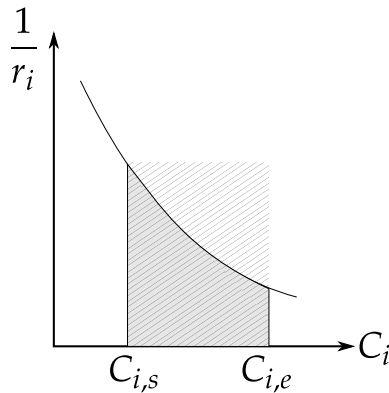
$$\tau = \frac{1}{k} (\ln[R]_e - \ln[R]_s)$$

A.VII. Comparaison RPAC et RP

A.VII.1. On utilise le résultat vu à la question A.III.4 : $\tau_A r_i = C_{i,e} - C_{i,s}$.

A.VII.2. De même, on utilise la formule donnée en A.VI.6.c : $\tau_P = - \int_{C_{i,e}}^{C_{i,s}} \frac{dC_i}{r_i}$.

A.VII.3. Il faut tracer $\frac{1}{r_i}$ en fonction de C_i . Il faut ensuite comparer l'aire en dessous de la courbe (en grisé qui représente le temps de séjour pour le réacteur piston) à l'aire délimitée par $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ (en hachuré, qui représente le temps de séjour pour un réacteur parfaitement agité). Si l'aire grisée est plus petite que celle hachurée, alors le réacteur piston est plus avantageux.



A.VII.4.

A.VII.4.a. Avec la méthode proposés, pour un ordre positif, la vitesse est d'autant plus élevée que la concentration en i l'est, la courbe en $\frac{1}{r}$ est donc décroissante, ce qui assure que le réacteur piston est plus avantageux.

Pour un ordre nul, la courbe $\frac{1}{r}$ est indépendante de la concentration, les deux réacteurs sont équivalents.

Pour un ordre négatif, la vitesse est d'autant plus faible que la concentration est grande, on a donc une courbe croissante, c'est alors le réacteur parfaitement agité qui est le plus avantageux.

A.VII.4.b. $C_{i,s} = C_{i,e}(1 - x)$

$$\text{Pour le RPAC : } \tau_A = \frac{V_A}{Q} = \frac{1}{k} \frac{C_{i,e}}{C_{i,s}} x = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x}$$

$$\text{Pour le RP : } \tau_P = \frac{V_P}{Q} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{i,e}}{C_{i,s}} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}$$

$$\text{On en déduit : } \frac{V_A}{V_P} = \frac{\frac{x}{1-x}}{\ln \frac{1}{1-x}} \approx 21,5 \text{ Le volume du RPAC doit être égal}$$

à 22 fois celui du RP pour avoir le même taux de conversion.

Remarque : En fait, en pratique, il est très difficile d'avoir un RP car la diffusion entre les différentes tranches du réacteur est rarement négligeable.

$$\text{Pour un ordre 2 : } \tau_A = \frac{1}{k} \frac{x}{C_{i,e}(1-x)^2}$$

$$\tau_P = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{i,s}} - \frac{1}{kC_{i,e}} \right) = \frac{1}{kC_{i,e}} \left(\frac{1}{1-x} - 1 \right)$$

On en déduit :

$$\frac{V_A}{V_P} = \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x} - 1} = 100$$

Plus l'ordre est élevé, plus le réacteur piston est avantageux par rapport au RPAC.

B. Influence du réacteur sur l'ordre apparent en « Soufre total »

B.I.1. Pour un RPAC : $k_{app,i}\tau_A = \frac{C_{i,e} - C_{i,s}}{C_{i,s}}$

On en déduit : $C_{i,s} = \frac{C_{i,e}}{1 + k_{app,i}\tau_A}$

Pour un RP : $k_{app,i}\tau_P = \ln\left(\frac{C_{i,e}}{C_{i,s}}\right)$

On en déduit : $C_{i,s} = C_{i,e} \exp(-k_{app,i}\tau_P)$

B.I.2. Pour un RPAC : $C_{tot,s} = \sum_{i=1}^4 C_{i,s} = \sum_{i=1}^4 \frac{C_{i,e}}{1 + k_{app,i}\tau_A} \neq \frac{C_{tot,e}}{1 + k_{app,tot}\tau_A}$

Cette inégalité tient tant qu'il y a un couple de constituants tels que $k_{app,i} \neq k_{app,j}$.

Pour un RP : $C_{tot,s} = \sum_{i=1}^4 C_{i,e} \exp(-k_{app,i}\tau_P) \neq C_{tot,e} \exp(-k_{app,tot}\tau_P)$ Cette inégalité tient tant qu'il y a un couple de constituants tels que $k_{app,i} \neq k_{app,j}$.

B.II. Si on suppose un ordre partiel de 1 par rapport à $C_{tot,s}$, on trace $C_{tot,s}$ en fonction de $\tau \times C_{tot,s}^n$. Ici, on obtient une droite avec un coefficient $R^2 = 0,99877$

Remarque : il y a probablement une erreur de typographie dans le tableau, la première valeur doit être 33,9 et non 39,3.

B.III. Ici, l'ordre apparent n'a pas de sens chimique car tous les réactifs ont une énergie d'activation différente. L'ordre apparent est alors une fonction complexe qui dépend des vitesses de disparition de chacun des constituants pour former la vitesse de disparition globale.

B.IV. **ATTENTION** On peut analyser le mélange en sortie en chromatographie en phase vapeur éventuellement couplée à un spectromètre de masse.

C. Étude du fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu

C.I. Temps de mélange

C.I.1.

C.I.2. Le premier maximum doit correspondre au moment où la solution saline atteint le fond de la cuve puis une fois arrivé au fond de la cuve, elle doit ensuite être agitée ce qui diminue localement la concentration en ions avant qu'il n'y ait « rebond » sur la paroi.

C.I.3. Pour ce point, la solution est quasiment homogénéisée. Cela permet de fonctionner effectivement dans des conditions proches de celle d'un RCPA où la concentration est indépendante de la position dans le réacteur.

C.II. Régime chimique

C.II.1. Catalyse hétérogène

C.II.1.a. Les différentes étapes sont :

1. Transport (par diffusion ou convection) des réactifs vers la surface (physisorption, physique) ;
2. Adsorption des espèces sur la surface (chimique) ;
3. Diffusion des réactifs sur la surface (physique) ;
4. Réaction sur la surface (chimique) ;
5. Diffusion des produits sur la surface (physique) ;
6. Désorption (chimique) ;
7. Transport (par diffusion ou convection) des produits vers le bulk (physique).

C.II.1.b. Un promoteur est un composé qui augmente le pouvoir catalytique d'un catalyseur, sans avoir lui-même de pouvoir catalytique intrinsèque.

C.II.2. Vitesse d'hydrodésulfuration globale

$$\text{C.II.2.a. } C_{tot,e} = \frac{\rho_{GO} C_{ppm}}{M_S} = \frac{863 \times 7600 \cdot 10^{-6}}{32 \cdot 10^{-3}} = 205 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{C.II.2.b. } R_{HDS} = \frac{Q_e}{m_{cat}} (C_{tot,e} - C_{tot,s}) = \frac{Q_e}{m_{cat}} x C_{tot,e}$$

$$\text{C.II.2.c. } m_{cat} = V_{cat} \rho_{cat} = \rho_{cat} \tau_c Q_e$$

On en déduit :

$$R_{HDS} = \frac{1}{\rho_{cat} \tau_c} x C_{tot,e}$$

C.II.3. Influence de l'agitation

C.II.3.a. On peut voir que la vitesse d'agitation n'agit pas sur R_{HDS} . On en déduit que la vitesse n'est à priori pas contrôlée par la convection pour les étapes 1 et 7.

C.II.3.b. En considérant que les grains sont sphériques, la surface active est proportionnelle à $N4\pi r^2$ avec N le nombre de grains. La masse est proportionnelle à $N\frac{4}{3}\pi r^3$. En remplaçant l'expression de N , on trouve que la surface active est proportionnelle à $\frac{3m}{r\rho}$. On voit que pour l'expérience avec des grains de taille plus faible, la surface active est beaucoup plus grande.

Remarque : On peut également parler de la porosité des grains en estimant qu'elles sont différentes pour chaque expérience.

$$\text{C.II.3.c. } x = \frac{m_{cat}}{R_{HDS}} Q_e C_{tot,e}$$

A.N. :

$$m = 1,9 \text{ g} \quad x = \frac{1,9 \cdot 10^{-3} \times 1,95}{60 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \times 205 \cdot 10^{-3}} = 60,2\%$$

$$m = 3,4 \text{ g} \quad x = \frac{3,4 \cdot 10^{-3} \times 1,3}{60 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \times 205 \cdot 10^{-3}} = 71,9\%$$

C.II.4. Influence de la masse de catalyseur

Ici, quelle que soit la masse de catalyseur, la vitesse n'est pas modifiée. On en déduit que la vitesse n'est pas modifiée par la surface globale accessible. La diffusion sur la surface des espèces (étapes 3 et 5) n'est sûrement pas limitante. Le régime cinétique est probablement contrôlé par les étapes chimiques.

C.II.5. Influence de la taille des grains du catalyseur

La taille des grains n'influence pas la vitesse de réaction lorsque l'on fait varier la concentration en soufre en sortie. Or en modifiant uniquement ce paramètre, on contrôle le fait que la diffusion vers les particules ne soit pas le phénomène limitant. On est donc limité par les étapes chimiques et pas par les étapes physiques du processus.

Spectroscopie atomique

A. Trois modèles simples : hamiltoniens monoélectroniques

A.I. Particule en rotation : cas à une dimension

A.I.1. Approche quantique

A.I.1.a. Pour un cycle aromatique, il y a un courant de cycle. La valeur R représente alors la taille du rayon délimité par les carbones formant le cycle.

A.I.1.b. Ici, on applique la formule du Laplacien donnée dans l'annexe avec $\theta = \pi/2$ et $r = R$:

$$\Delta\Psi = \frac{1}{R^2} \frac{d^2\Psi}{d\varphi^2}$$

A.I.1.c.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{R^2} \frac{d^2}{d\varphi^2}$$

L'équation de Schrödinger pour le système est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{R^2} \frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} = E\Psi$$

A.I.1.d.

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + \underbrace{\frac{2m_e ER^2}{\hbar^2}}_{k^2} \Psi = 0$$

On a une équation différentielle homogène du second ordre à coefficient constant. Les solutions sont bien de la forme $\Psi(\varphi) = B \exp(ik\varphi)$ avec

$$k^2 = \frac{2m_e ER^2}{\hbar^2}.$$

A.I.1.e. Il faut que

$$\int_0^{2\pi} |\Psi(\varphi)|^2 d\varphi = 2\pi B^2 = 1$$

On en déduit $B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

A.I.1.f. La symétrie du système impose que la fonction d'onde soit 2π périodique, on en déduit : $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$. On en déduit qu'il faut que k soit un entier.

A.I.1.g. $k^2 = \frac{2m_e ER^2}{\hbar^2} = n^2 \quad n \in \mathbb{N}$

On en déduit :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2m_e R^2}$$

Pour $n = 0$: $k_0 = 0$

Pour $n \geq 1$: $k_n = \sqrt{\frac{2m_e E_n R^2}{\hbar^2}}$

Tous les niveaux sont dégénérés deux fois (il y a deux valeurs de k possibles : $\pm k_n$) sauf le premier.

Les fonctions d'ondes associées sont : $\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i k_n \varphi)$

A.I.1.h. La dégénérescence peut ici être associée au fait que l'électron puisse tourner dans les deux sens (horaire ou trigonométrique).

A.I.2. Applications

A.I.2.a. Chaque atome de carbone apporte un électron π . Il y a donc 6 électrons π .

A.I.2.b. Ici, on remplirait doublement le niveau k_0 et les deux niveaux correspondant à k_1 : $(k_0)^2(k_1)^4$.

A.I.2.c. Le premier niveau excité serait : $(k_0)^2(k_1)^3(k_2)^1$.

A.I.2.d. $\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3\hbar^2}{2m_e R^2}$

A.I.2.e. Anion cyclopropényle (4 électrons π) : $(k_0)^2(k_{+1})^1(k_{-1})^1$

Cyclobutadiène (4 électrons π) : $(k_0)^2(k_{+1})^1(k_{-1})^1$

Cyclopentadiénylène (6 électrons π) : $(k_0)^2(k_1)^4$

Cyclooctatétrène (8 électrons π) : $(k_0)^2(k_1)^4(k_{+2})^1(k_{-2})^1$

On peut penser à la règle de Hückel.

A.II. Particule en rotation : cas à deux dimensions

A.II.1. Il y a deux degrés de liberté : φ et θ (R est constant).

A.II.2.

A.II.2.a. $\hat{L}^2 |Y_{\ell,m}\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) |Y_{\ell,m}\rangle$

A.II.2.b. On a $-\ell \leq m \leq \ell$.

A.II.2.c. Chaque fonction $Y_{\ell,m}$ est dégénérée une fois, mais l'ensemble des fonctions $Y_{\ell,m}$ avec ℓ fixé a une dégénérescence $D(\ell) = 2\ell + 1$

A.II.3. On remarque que dans notre cas : $\hat{L}^2 = -\hbar^2 R^2 \Delta$

$$\text{A.II.4. } \hat{H} = \frac{1}{2R^2 m_e} \hat{L}^2$$

$$\text{A.II.5. } \hat{H} Y_{\ell,m} = \frac{1}{2R^2 m_e} \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell,m}$$

Les fonctions $Y_{\ell,m}$ sont fonctions propres de \hat{H} avec valeur propre :

$$E_\ell = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2R^2 m_e}$$

A.II.6. Ici, on a des électrons placés dans des orbitales réparties sur une molécule ayant une géométrie de type sphérique. R représente le rayon moyen de la sphère délimitée par les atomes de carbone. Ici, chaque carbone apporte un électron π , il y a donc 60 électrons π à considérer.

A.II.7.

A.II.7.a. Il faut faire un dénombrement : on veut remplir l'ensemble des niveaux ℓ jusqu'à n tel que $\sum_{\ell=0}^n 2D(\ell) = n(2n + 3) \geq 60$. On trouve $n = 5$. La première transition correspond donc à :

$$\Delta E = E_6 - E_5 = \frac{(7 \times 6 - 6 \times 5) \hbar^2}{2R^2 m_e} = \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 m_e R^2}$$

A.II.7.b. Le domaine du visible est compris entre 400 et 800 nm. $E = \frac{hc}{\lambda}$ Cela correspond donc à une énergie comprise entre $E_{400} = 4,965 \cdot 10^{-19}$ J et $E_{800} = 2,482 \cdot 10^{-19}$ J. On en déduit : $\sqrt{\frac{3\hbar^2}{2\pi^2 m_e E_{400}}} \leq R \leq \sqrt{\frac{3\hbar^2}{2\pi^2 m_e E_{800}}}$

A.II.7.c. A.N. : $R_{400} = 3,84 \cdot 10^{-10}$ m $\leq R \leq R_{800} = 5,43 \cdot 10^{-10}$ m

On surestime légèrement la valeur de R mais en pratique, les électrons π sont légèrement au delà des atomes de carbone. De plus, compte tenu des approximations, les résultats sont du bon ordre de grandeur, ce qui est déjà satisfaisant.

A.III. Atome d'hydrogène

A.III.1. On parle d'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation vient du fait que la masse des noyaux est environ 10^3 fois plus grande que celle des électrons.

A.III.2. Hamiltonien pour l'hydrogène :

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}}$$

A.III.3. $E_n = -\frac{C}{n^2}$ avec $C = 13,59 \text{ eV}$.

A.III.4. Il faut regarder l'énergie d'ionisation de l'hydrogène, cette mesure permet d'en déduire C .

A.III.5.

A.III.5.a. Pour le fondamental, $n = 1$ donc $L = 0$ et le spin total vaut $S = \frac{1}{2}$. Le fondamental est donc un terme 2S .

A.III.5.b. Pour le premier état excité : $n = 2$ $L = 0, 1$ $S = 1/2$. Cela correspond à des termes $^2P, ^2S$. Pour le deuxième état excité : $n = 3$ $L = 0, 1, 2$ $S = 1/2$. Cela correspond à un terme $^2D, ^2P, ^2S$.

A.III.6. $\Delta E_1 = -\frac{C}{4} + C = \frac{3}{4}C$, $\Delta E_2 = -\frac{C}{9} + C = \frac{8}{9}C$

A.III.7.

A.III.7.a. $\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} + \hat{S}^2$.

Remarque : On a besoin du terme $2\hat{L} \cdot \hat{S}$.

A.III.7.b. On en déduit $\hat{H}' = \frac{A}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$.

A.III.7.c. Les valeurs propres de \hat{H}' sont : $\frac{A\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$

A.III.7.d. $|L - S| \leq J \leq L + S$ (cf annexe)

A.III.8. Pour le fondamental, il n'y a qu'un seul choix de L, S, J possible donc pas de levée de dégénérescence.

Pour le premier état excité, $n = 2$ $L = 0$ $S = 1/2$, il n'y a qu'une seule valeur de J . On ne lève donc pas la dégénérescence.

A.III.9. Pour $n = 2$ $L = 1$ $S = 1/2$, on peut avoir $J = 1/2$ ou $J = 3/2$. La dégénérescence associée à $J = 1/2$ vaut 2 et celle associée à $J = 3/2$ vaut 4.

A.III.10. On peut observer les deux transitions : $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$.

La différence d'énergie entre les deux transitions vaut $3\frac{A\hbar^2}{2}$.

A.III.11. Pour le sodium, on a un électron s dans la couche de valence. On parle alors d'atome hydrogénoïde. Comme pour l'hydrogène, on a deux transitions possibles, ce qui forme un doublet de raies observable dans le jaune.

A.IV. L'atome d'hydrogène (très !) perturbé

A.IV.1. Un plasma est un état de la matière où les électrons et les noyaux sont découplés. On a un mélange d'ions.

A.IV.2. On voit que le potentiel est un potentiel coulombien pour lequel on a rajouté une dépendance exponentielle. Cette modification est liée au fait que l'on a un gaz d'électrons et de noyaux. Les différents types de charges vont s'écranter ce qui va diminuer les interactions électrostatiques entre elles.

A.IV.3. On fait un développement limité au premier ordre en λ :

$$\hat{V}(R) \approx -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} (1 - \lambda R)$$

On a alors le résultat attendu : $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$

A.IV.4. L'opérateur $\lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ est un scalaire, il ne fait donc que translater les différentes énergies de $\lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$

A.IV.5. $\Delta E_{nlm} = \lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$, c'est une grandeur indépendante de n, ℓ, m

A.IV.6. Tous les niveaux sont translatsés de $\lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$

A.IV.7. Applications

A.IV.7.a. Tous les niveaux sont translatsés, donc l'énergie du fondamental aussi et donc l'énergie d'ionisation.

Si on a $-C + \lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ il n'y a alors plus d'états liés pour l'atome d'hydrogène. On en déduit $\lambda_{\text{crit}} = \frac{C4\pi\epsilon_0}{q^2}$.

A.IV.7.b. On a une infinité dénombrable d'états car l'énergie des états est indexée par un entier, on a donc une infinité d'états indexés par des entiers.

A.IV.7.c. Pour $\lambda = 0, 1 \frac{C4\pi\epsilon_0}{q^2}$, on a des états liés tant que $E_n \geq -0,1C$ donc tant que $n \leq 3$.

B. Deux électrons actifs : carbone et cation bismuth

B.I. Atome de carbone

B.I.1. Pour l'atome de carbone : $Z = 6$. La configuration du fondamental est : $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Pour le remplissage, on utilise la règle de Klechkowski.

B.I.2. Systèmes isoélectroniques du carbone : B^-, N^+, O^{2+}

Systèmes isoélectroniques de valence : Si, Ge, Bi^+, Al^-

B.I.3. Micro-états

B.I.3.a. Pour un électron : $n \in \mathbb{N}^*, s = 1/2, \ell < n, \ell \in \mathbb{N}, |m_\ell| \leq \ell, m_\ell \in \mathbb{Z}, |s| = 1/2$

B.I.3.b. Un état serait décrit par le 10-uplet :

$$(n_1, \ell_1, m_{\ell,1}, s_1, m_{s,1}, n_2, \ell_2, m_{\ell,2}, s_2, m_{s,2})$$

B.I.3.c. Sans aucune restriction, on peut mettre chacun des deux électrons dans 6 spinorbitales, on a donc 36 microétats possibles.

B.I.3.d. La valeur de n et ℓ est donnée implicitement pour les 2 électrons par le fait de considérer des électrons actifs, la valeur de s pour un électron est de $1/2$. Il ne faut donc donner que la valeur de m_s et m_ℓ pour les 2 électrons soit un 4-uplet.

B.I.4. Indiscernabilité

- B.I.4.a.** Les électrons sont des fermions. La fonction d'onde électronique est anti-symétrique par rapport à l'inversion de deux électrons. Pour des bosons, elle serait symétrique.
- B.I.4.b.** $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$
- B.I.4.c.** On ne peut pas discerner les deux électrons, donc les deux états donnés ne peuvent pas être différenciés et sont équivalents.
- B.I.4.d.** La manière de placer le premier électron fait que le deuxième électron ne peut pas être placé dans la même spinorbitale. On a donc au maximum $6 \times 5 = 30$ choix possibles.

B.I.5. Principe d'exclusion de Pauli

- B.I.5.a.** Deux électrons ne peuvent pas occuper le même état. (avec tous leurs nombres quantiques égaux)
- B.I.5.b.** $(1, 1/2, 1, 1/2)$
- B.I.5.c.** Si le théorème d'additions des moments cinétiques étaient valable, en l'appliquant à $(1, -1/2, 1, 1/2)$ on aurait un état dont la valeur de m_L serait 2, ce qui serait supérieur à la valeur maximale de $\hat{L} = \sum_i \hat{\ell}_i$. Le théorème d'addition ne peut donc pas s'appliquer directement.

B.I.6. Termes spectroscopiques d'une configuration p^2

B.I.6.a.

Micro-états correspondants à une dégénérescence suffisante pour le terme 1D : $(-1, \alpha, -1, \beta)$, $(-1, \beta, 0, \alpha)$, $(0, \alpha, 0, \beta)$, $(0, \beta, 1, \alpha)$, $(1, \alpha, 1, \beta)$.

Micro-états correspondants à une dégénérescence suffisante pour le terme 3P : $(-1, \alpha, 0, \alpha)$, $(-1, \alpha, 0, \beta)$, $(-1, \beta, 0, \beta)$, $(-1, \alpha, 1, \alpha)$, $(-1, \beta, 1, \alpha)$, $(-1, \beta, 1, \beta)$, $(0, \alpha, 1, \alpha)$, $(0, \alpha, 1, \beta)$, $(0, \beta, 1, \beta)$

Micro-états correspondants à une dégénérescence suffisante pour le terme 1S : $(-1, \alpha, 1, \beta)$.

Remarque : On a noté ici α pour $m_s = 1/2$ et β pour $m_s = -1/2$.

- B.I.6.b.** la dégénérescence d'un terme 3P est de neuf, celle d'un terme 1D est de cinq et un terme 1S a une dégénérescence de 1. La dégénérescence totale est bien de quinze.

B.I.7. Règle de Landé

B.I.7.a. Pour le terme 3P , on a $L = 1$, $S = 1$ J peut donc valoir 0, 1 ou 2. Il va se scinder en trois niveaux : 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 .

Pour le terme 1S : $L = 0$, il n'y a donc pas de couplage spin orbite.

Pour le terme 1D : $S = 0$, il n'y a donc pas de couplage spin-orbite.

B.I.7.b.

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{A\hbar^2}{2} [((J+2)(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \\ &\quad - (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))] \\ &= A\hbar^2(J+1) \end{aligned}$$

Remarque : Pour rester cohérent avec le début du sujet, j'ai gardé le terme \hbar^2 . Ceci n'est vrai que pour un terme donné car la valeur de E^0 , énergie avant prise en compte du couplage spin orbite est la même.

B.I.8. Diagramme énergétique de l'atome de carbone

B.I.8.a. Pour une configuration électronique donnée, le terme fondamental est donné par le terme :

- Qui maximise S ;
- Qui maximise L si jamais il y a plusieurs termes de même S .

B.I.8.b. A priori, on a par ordre croissant : 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 .

B.I.8.c. Si la règle de Landé est respectée, la première différence d'énergie doit être égale à la moitié de la seconde. On a bien $16 \approx \frac{27}{2}$. Même si le respect n'est pas complètement quantitatif, il est au moins qualitatif.

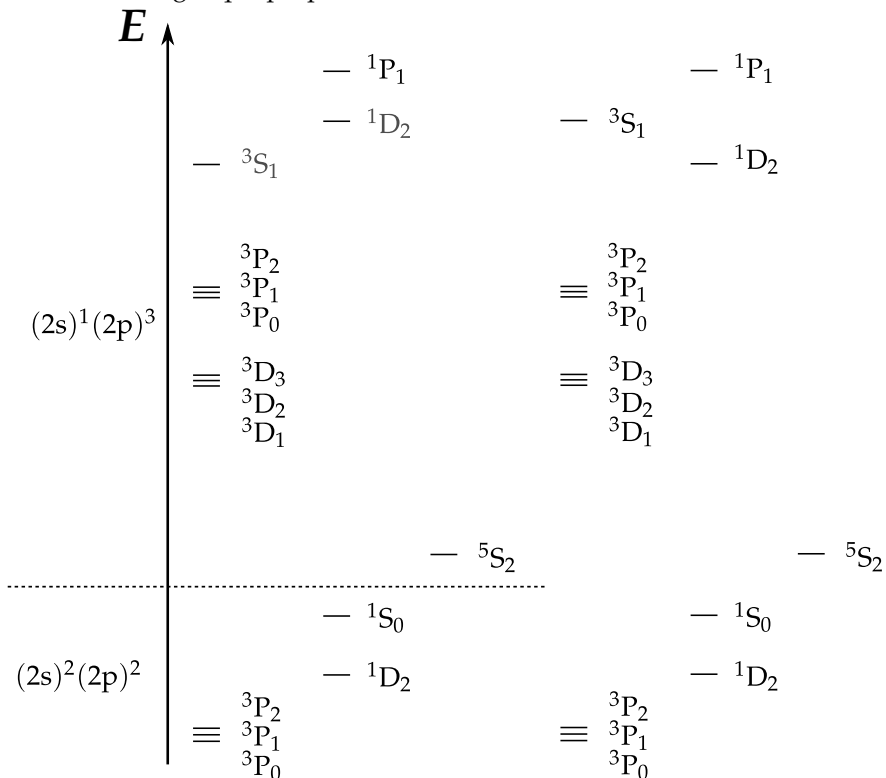
B.II. Spectre électronique de l'atome de carbone

B.II.1. $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$

B.II.2. Le terme fondamental généré par une configuration p^3 est 4S $L = 0$ et $S = 3/2$. Le terme total pour la configuration $(2s)^1(2p)^3$ sera donc de type 5S

B.II.3. Le terme 5S reste dégénéré après prise en compte du couplage spin-orbite. Le terme 3P donne 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 . Le terme 1P donne 1P_1 . Le terme 3D donne 3D_1 , 3D_2 et 3D_3 . Le terme 1D donne 1D_2 .

B.II.4. Ordre énergétique proposé :



On a regroupé les termes par spin identiques.

Remarque : La règle de Hund ne s'applique qu'au fondamental, l'ordre relatif des états excités n'est a priori pas prévisible. On aurait par exemple pu inverser les termes 3P et 3D . Il fallait au moins proposer quelque chose de plausible mais on peut présenter d'autres diagrammes qui seraient cohérents avec les résultats expérimentaux.

B.II.5. Spectroscopie électronique

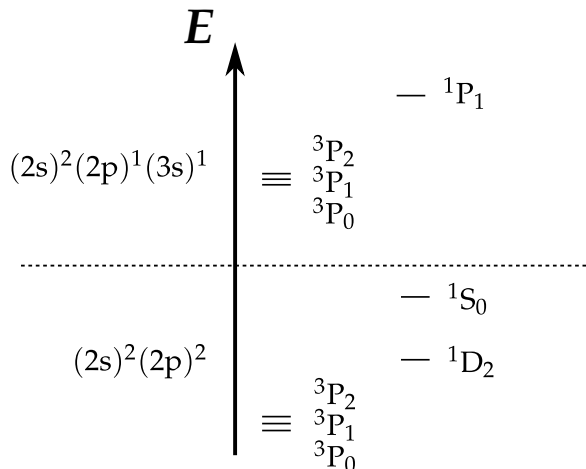
- B.II.5.a.** A priori, l'ordre proposé à la question B.II.4 correspond qualitativement à celui donné. Les niveaux dont la dégénérescence est levée par couplage spin-orbite restent proches en énergie.
- B.II.5.b.** – Les états doivent être de parité opposée ;
 – $\Delta S = 0$;
 – $\Delta J = 0, \pm$ (sauf $J = 0 \rightarrow J = 0$) ;
 – $\Delta M_J = 0, \pm$.
- B.II.5.c.** Les transitions observables sont celles qui conservent le spin. On prévoit d'avoir les transitions de type $^3P \rightarrow ^3D$, $^3P \rightarrow ^3P$ et $^3P \rightarrow ^3S$.
- B.II.5.d.** On en déduit que le niveau 3S est situé au dessus d'un des niveaux 1D ou 1P issus de la configuration $(2s)^1(2p)^3$ car on ne peut faire des transitions à partir du fondamental que avec $\Delta S = 0$. Le diagramme de droite sur la réponse donnée à la question B.II.4 est plausible.

B.III. Le cation Bi^+

B.III.1. $\text{Bi}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

B.III.2. On s'attend à : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1 7s^1$ Cette configuration génère des termes 3P et 1P .

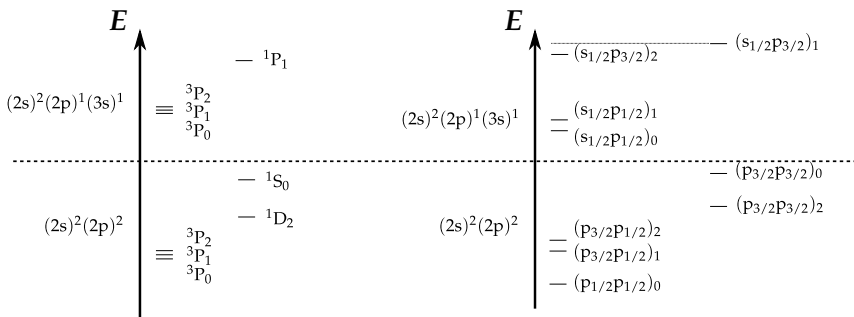
B.III.3. Ordre proposé :



B.III.4. 0, 13 324, 17030 : 3P 33 963 : 1D , 44173 : 1S .

69133, 69598, 88 769 : 3P 89 883 : 1P .

B.III.5. La règle de Landé n'est pas vérifiée car les effets relativistes sont trop importants pour les prendre en compte avec un Hamiltonien de la forme proposée à la question A.III.7

B.III.6. Couplage $j-j$ **B.III.6.a.** Pour un électron s : $s_{1/2}$, pour un électron p : $p_{1/2}$ ou $p_{3/2}$.**B.III.6.b.** On a $|j_1 - j_2| < J < j_1 + j_2$ d'où le résultat proposé.**B.III.6.c.** Les deux niveaux proposés violeraient le principe d'exclusion de Pauli avec deux électrons ayant tous leurs nombres quantiques (n, ℓ, s, j, m_j) égaux.**B.III.6.d.** Les autres niveaux possibles sont : $(p_{1/2}p_{1/2})_0$, $(p_{3/2}p_{3/2})_0$, $(p_{3/2}p_{3/2})_2$, $(p_{3/2}p_{1/2})_1$, $(p_{3/2}p_{1/2})_2$.**B.III.7. Classement énergétique des niveaux issus du couplage $j-j$** **B.III.7.a.** Par ordre énergétique croissant : $(p_{1/2}p_{1/2})_0$, $(p_{3/2}p_{1/2})_1$, $(p_{3/2}p_{1/2})_2$, $(p_{3/2}p_{3/2})_2$, $(p_{3/2}p_{3/2})_0$.**B.III.7.b.** Par ordre énergétique croissant : $(s_{1/2}p_{1/2})_0$, $(s_{1/2}p_{1/2})_1$, $(s_{1/2}p_{3/2})_2$, $(s_{1/2}p_{3/2})_1$.**B.III.7.c.** On a essayé de mettre en parallèle les deux approches :**B.III.8.** On voit que la vision en terme de couplage $j-j$ reproduit qualitativement mieux la spectroscopie du cation Bi^{3+} .**B.III.9.** Pour un couplage de type Russell-Saunders, le couplage spin-orbite est considéré comme une perturbation de l'hamiltonien après prise en compte de la partie mon-électronique et de la répulsion coulombienne alors que dans le couplage $j-j$, il est suffisamment important pour ne plus pouvoir être considéré comme une perturbation.

FIN DE L'ÉPREUVE