

SESSION DE 2008

**CONCOURS EXTERNE
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS**

Section : SCIENCES PHYSIQUES

Option : CHIMIE

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

L'ÉPREUVE EST CONSTITUÉE DE DEUX PROBLÈMES INDÉPENDANTS.

PREMIER PROBLÈME

DÉSULFURATION DE GAZOLES

Les normes antipollution demandent un taux de soufre de plus en plus faible dans les carburants. Dans cette partie, on aborde l'étude de divers réacteurs où peuvent se produire les hydrodésulfurations, c'est-à-dire l'obtention d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

Les composés organiques soufrés considérés dans ce problème ne contiennent qu'un atome de soufre par molécule.

Les notations suivantes seront employées :

Q_e : débit volumique total à l'entrée du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
 Q_s : débit volumique total à la sortie du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
 n_i : quantité de matière, dans une phase, du constituant A_i de masse molaire M_i ;
 C_i ou $[A_i]$: concentration molaire du constituant A_i dans une phase de volume V , $C_i = n_i/V$;
 $F_{i,e}$: flux d'entrée, dans le réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $F_{i,s}$: flux de sortie, du réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

En notant A_j un produit et A_i un réactif :

D_i : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de consommation ($D_i > 0$) de A_i par la transformation chimique ;
 D_j : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de production ($D_j > 0$) de A_j par la transformation chimique ;
 r_j ou R_j vitesses de formation du produit A_j ;
 r_i ou R_i vitesses de disparition du réactif A_i .

Les vitesses ainsi définies sont positives, il s'agit de débits molaires spécifiques de transformation chimique, c'est-à-dire de la quantité de A_j ou de A_i transformée par unité de temps, quantité rapportée à une unité d'extensivité qui dépend du problème traité :

- r_j ou r_i : vitesse en milieu homogène, exprimée, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, rapportée au volume V (m^3) du milieu ;
- R_j ou R_i vitesse en présence d'un catalyseur, exprimée, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, rapportée à la masse m_{cat} (kg) du catalyseur.

Les transformations chimiques étudiées sont censées se dérouler dans les **réacteurs idéaux** suivants :

- réacteur fermé parfaitement agité (RPAF) : il n'y a ni flux entrant, ni flux sortant ;
- réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : il y a un flux entrant et un flux sortant ;
- réacteur piston (RP) : il s'agit d'un réacteur ouvert où réactifs et produits progressent en bloc dans la direction de l'axe du réacteur (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles successives n'échangeant pas de matière entre elles.

L'expression « parfaitement agité » signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume V du réacteur.

Le catalyseur éventuellement présent demeure intégralement dans le réacteur.

Dans les 3 cas, des transferts énergétiques avec le milieu extérieur sont possibles.

Lors de transformations dans un RPAC ou un RP, seuls les régimes permanents et les fonctionnements isothermes sont considérés.

Partie A. Étude des réacteurs en milieu pseudo-homogène.

Dans cette première approche, on considère que tout se passe comme si le milieu réactionnel était homogène (une phase liquide).

A.I. Relations générales.

A.I.1. Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un réactif A_i , on peut écrire :

$$F_{i,e} = F_{i,s} + D_i + \frac{dn_i}{dt} \quad (I)$$

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un produit A_j on peut écrire :

$$D_j + F_{j,e} = F_{j,s} + \frac{dn_j}{dt} \quad (I')$$

Quelle est la signification chimique des relations (I) et (I') ?

A.I.2. Quelle relation lie D_i , r_i et V dans un réacteur parfaitement agité pour un réactif ?
Quelle relation lie D_j , r_j et V dans un réacteur parfaitement agité pour un produit ?

A.II. Réacteur fermé parfaitement agité RPAF.

A.II.1. Que deviennent les relations (I) et (I') dans un RPAF de volume V constant ?

A.II.2. Exprimer r_i et r_j .

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I), en notant RS le composé sulfuré. La concentration en dihydrogène est considérée comme constante au cours de la transformation.

t / h	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[RS] / \text{mol.m}^{-3}$	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de RS au cours du temps dans un RPAF.

A.II.3. Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse. On applique la méthode intégrale.

A.III. Réacteur parfaitement agité continu RPAC.

On se limite aux réacteurs fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.

Le temps de passage τ est défini par $\tau = V/Q_e$.

A.III.1. Que représente le temps de passage τ ?

A.III.2. Quelle relation lie $C_{i,s}$ (concentration du constituant A_i à la sortie du réacteur) et C_i (concentration du constituant A_i dans le réacteur) ?

A.III.3. A l'aide de la relation (I), exprimer r_i (vitesse de disparition d'un réactif A_i).
D'un point de vue cinétique quel intérêt présente un RPAC ?

A.III.4. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II), en notant RS le composé sulfuré. Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. On opère avec le même composé que dans la question A.II.3.

La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[RS]_e = 30,0 \text{ mol.m}^{-3}$.

τ / h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s / \text{mol.m}^{-3}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de RS en fonction du temps de passage dans un RPAC.

A.III.5. Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

A.III.6. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. Conclusion.

A.IV. Vitesse « initiale ».

Il peut être utile d'étudier l'évolution aux tous premiers instants de la transformation, lorsque les quantités de produits sont négligeables devant celles des réactifs. On considère alors la vitesse dite « initiale » ou à avancement nul.

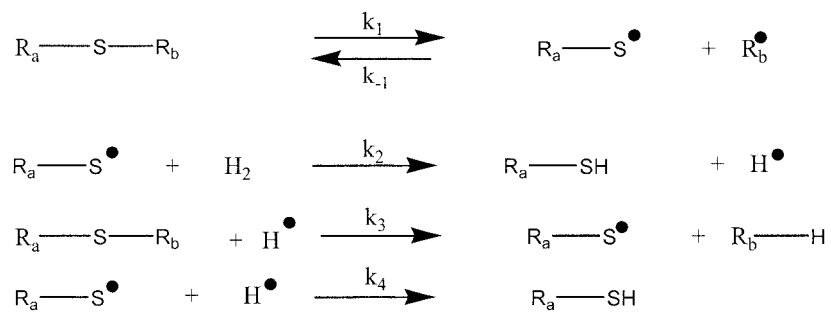
A.IV.1. Montrer que, lors de l'utilisation d'un RPAC, on ne peut atteindre directement la vitesse « initiale ».

A.IV.2. Proposer le principe d'une méthode de détermination de la vitesse « initiale » basée sur une extrapolation.

A.V. AEQS.

A.V.1. Rappeler quelles conditions doivent être remplies pour pouvoir appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à une espèce.

A.V.2. Pour la désulfuration d'un composé R_a-S-R_b on a pu envisager un mécanisme qui comprend, entre autres, les étapes suivantes :



Appliquer l'AEQS au radical R_aS lors d'une réaction dans un RPAC en régime permanent en admettant que cette espèce n'intervient que dans les étapes écrites plus haut.

A.VI. Réacteur piston RP.

La figure I ci-dessous une représentation simplifiée d'un réacteur en écoulement piston.

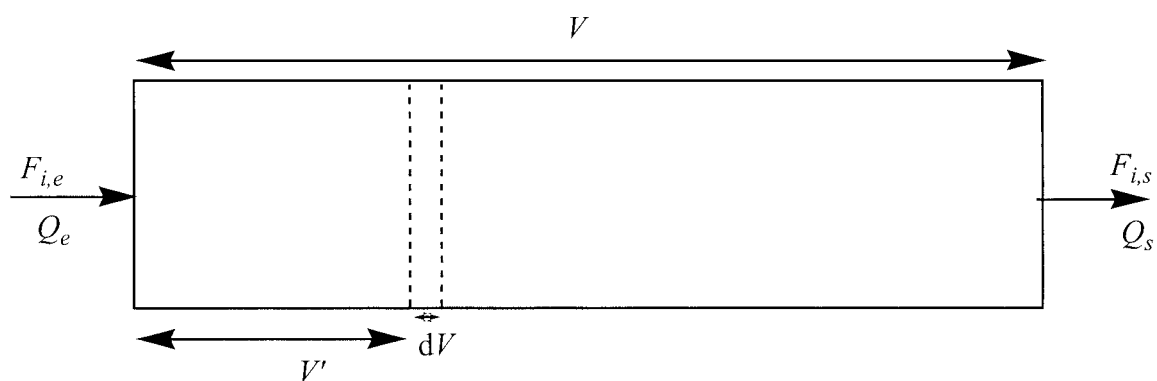


Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.

On considère une tranche fixe de réacteur, infiniment mince, supposée parfaitement agitée et dont de volume dV . Cette tranche est repérée par son abscisse V' , comptée en volume depuis l'entrée du réacteur.

A.VI.1. Quel est l'intérêt de repérer une tranche infinitésimale de volume dV par son abscisse V' plutôt que par son abscisse axiale x (distance entre l'entrée du réacteur et la tranche) ?

A.VI.2. Écrire le bilan de matière sur le réactif A_i dans un mini-réacteur parfaitement agité de volume dV . En déduire une première expression de la vitesse r_i .

A.VI.3. En utilisant la relation précédente et la relation existant à l'abscisse V' qui relie le flux molaire de A_i et le débit volumique total, établir une deuxième expression de la vitesse r_i . Cette expression se met sous la forme d'une somme de deux termes. Donner une signification chimique à chacun de ces termes.

A.VI.4. Quelle est l'expression du temps de séjour vrai t_S d'un constituant A_i ? Ce temps de séjour varie-t-il avec la nature du constituant ?

A.VI.5. Peut-on établir une relation entre le temps de séjour vrai t_S et le temps de passage τ défini par $\tau = V/Q_e$?

A.VI.6. On se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e .

A.VI.6.a. Écrire une troisième expression de la vitesse r_i en fonction de C_i et de τ .

A.VI.6.b. Peut-on établir une analogie entre un RPAF et un RP ? Justifier brièvement.

A.VI.6.c. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Établir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

A.VII. Comparaison : RPAC et RP.

On se limite aux réacteurs dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux. Pour chaque réacteur, la concentration d'un réactif à l'entrée est $C_{i,e}$; la concentration de ce même constituant à la sortie est $C_{i,s}$.

On note τ_A et τ_P les temps de passage respectivement dans un RPAC et un RP, permettant de passer de $C_{i,e}$ à $C_{i,s}$.

A.VII.1. Exprimer τ_A en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et r_i .

A.VII.2. Exprimer τ_P en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et r_i .

A.VII.3. Proposer une méthode graphique, mettant en jeu une courbe dont l'abscisse est la concentration C_i , permettant de comparer τ_A et τ_P .

A.VII.4. On se place dans le cas d'un unique réactif R. On note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls.

A.VII.4.a. Pour quels ordres a-t-on $\tau_A > \tau_P$? Pour quels ordres a-t-on $\tau_A < \tau_P$? Conclusion ? Justifier qualitativement l'influence du signe de l'ordre.

A.VII.4.b. On définit le taux de conversion x par : $x = \frac{C_e - C_s}{C_e}$.

Lorsque l'ordre vaut un, on désire un taux de conversion de 99 %. Quelle doit alors être la valeur de V_A/V_P , rapport des volumes V_A d'un RPAC et V_P d'un RP, toutes choses étant égales par ailleurs ? Que devient ce rapport lorsque l'ordre vaut deux ? Commenter brièvement.

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

Un gazole contient naturellement plusieurs composés organiques soufrés. Pour simuler un gazole on étudie le comportement d'un mélange de 4 sulfures R_iS . La vitesse d'hydrodésulfuration de chacun d'eux suit une loi du premier ordre par rapport à R_iS dans les conditions des expériences (5 MPa, 360 °C). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

On note :

$C_{tot,e}$: la concentration totale en soufre à l'entrée du réacteur, $C_{tot,e} = \sum_{i=1}^4 C_{i,e}$

$C_{tot,s}$: la concentration totale en soufre en sortie du réacteur, $C_{tot,s} = \sum_{i=1}^4 C_{i,s}$

Constituant	R_1S	R_2S	R_3S	R_4S
$C_{i,e} / \text{mol.m}^{-3}$	45,0	15,0	30,0	10,0
$k_{app,i} / \text{h}^{-1}$	12,0	1,2	0,6	0,3

Tableau III : Concentration d'entrée des constituants individuels et constantes apparentes de premier ordre.

Dans les deux réacteurs ouverts étudiés, on se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e .

B.I.1. Rappeler dans chaque cas (RPAC et RP) l'expression donnant $C_{i,s}$ en fonction de $C_{i,e}$, $k_{app,i}$, et τ .

B.I.2. Indiquer dans chaque cas (RPAC et RP), l'expression donnant $C_{tot,s}$ en fonction de $C_{i,e}$, $k_{app,i}$, et τ . Montrer, que dans le cas général, l'évolution de $C_{tot,s}$ ne peut pas être décrite comme résultant d'une loi de vitesse globale d'ordre un.

B.II. Dans le cas d'un RPAC, on obtient les résultats rassemblés dans le tableau IV :

τ / h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$C_{tot,s} / \text{mol.m}^{-3}$	39,3	25,4	21,4	17,2	14,4	9,1

Tableau IV : Évolution de la concentration totale en soufre $C_{tot,s}$ en fonction du temps de passage dans un RPAC.

Montrer, qu'avec une précision usuelle en cinétique chimique, la vitesse de disparition en « soufre total » admet un ordre apparent dont on donnera la valeur.

B.III. Une simulation de même nature donne un ordre apparent de 1,77 par rapport à $C_{tot,s}$ dans un RP. Comment interpréter la différence entre les ordres apparents selon la nature du réacteur ?

B.IV. Les résultats précédents montrent qu'une étude cinétique de la désulfuration nécessite de déterminer la concentration en sortie de chacun des dérivés soufrés. Proposer une méthode permettant une telle analyse.

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

C.I. Temps de mélange.

Le temps de mélange t_m est la durée nécessaire pour atteindre une homogénéisation complète du fluide. On utilise souvent $t_{m,95}$ temps de mélange à 95 % d'homogénéisation.

Pour déterminer si cette valeur est atteinte, on utilise une méthode conductimétrique. Le traceur employé est une solution aqueuse de chlorure de sodium (50 g.L^{-1}), le détecteur est une sonde conductimétrique placée au voisinage du fond du réacteur et reliée à un système d'acquisition.

Le protocole opératoire est le suivant :

- remplissage du réacteur avec de l'eau distillée ($V = 185 \text{ mL}$) ;
- démarrage de l'agitation et de l'acquisition ;
- injection rapide de $0,20 \text{ mL}$ de solution de traceur à l'aide d'une seringue ;
- fin de l'acquisition lorsque le signal de la sonde semble être stabilisé depuis au moins une minute.

La sonde et les points d'injection sont sensiblement dans un même plan vertical.

L'obtention de la courbe de concentration C en chlorure de sodium permet de déterminer le temps pour lequel on atteint à plus ou moins 5 % la concentration à temps dit infini C_{inf} correspondant à l'homogénéisation complète.

La figure II ci-après donne un exemple représentatif de l'évolution du rapport C/C_{inf} au cours du temps obtenu lors d'une expérience.

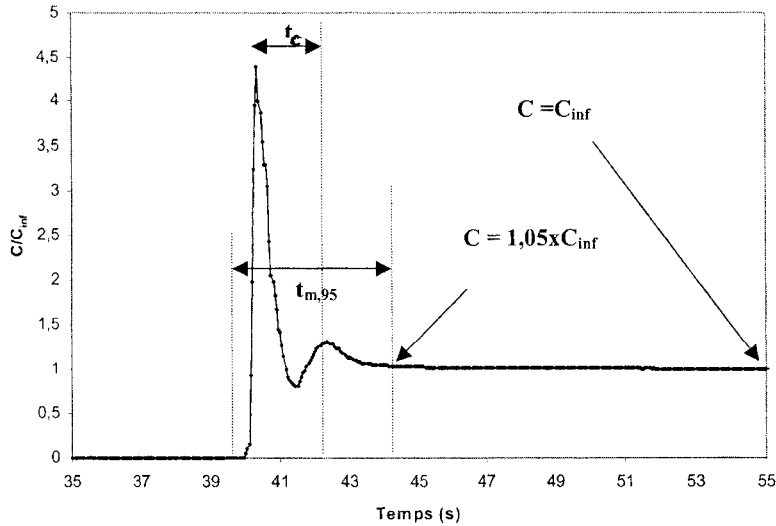


Figure II : Exemple de courbe de concentration normalisée en fonction du temps.

C.I.1. Rappeler (15 lignes maximum) le principe de la conductimétrie.

C.I.2. Quelle que soit la hauteur du point d'injection, on obtient une courbe présentant deux maxima au cours du temps. Proposer une interprétation de cette observation.

C.I.3. Pourquoi cherche-t-on à atteindre ce temps de mélange ?

C.II. Régime chimique.

En pratique, les réactions d'hydrodésulfuration se déroulent en présence d'un catalyseur. Dans la suite du problème on utilise du sulfure de molybdène promu par du cobalt et supporté sur alumine.

Pour chacune des expériences, la température du réacteur est maintenue à 340 °C ; la pression vaut 3,1 MPa et le débit volumique de gazole (liquide) reste égal au débit d'entrée Q_e .

On utilise un gazole de masse volumique $\rho_{GO} = 863 \text{ kg.m}^{-3}$, supposée constante lors des transformations et dont la concentration massique initiale en soufre total est $C_{ppm} = 7600 \text{ ppm}$, soit $7600 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ de soufre dans 1g de gazole.

On rappelle la masse molaire du soufre : $M_S = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

R , la vitesse de transformation, est ramenée à la masse m_{cat} de catalyseur employée.

R_{HDS} est la vitesse d'hydrodésulfuration globale exprimée en $\text{mol.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

τ_c , le temps de contact, est défini par le rapport du volume du catalyseur V_{cat} au débit

volumique de gazole Q_e : $\tau_c = \frac{V_{cat}}{Q_e}$.

Une réaction en catalyse hétérogène est usuellement décomposée en sept étapes, quatre dépendent de la diffusion, trois sont de nature chimique. On souhaite vérifier que les conditions opératoires choisies font que l'hydrodésulfuration est bien conduite en régime chimique, c'est à dire que la vitesse n'est pas imposée par des limitations diffusionnelles.

C.II.1. Catalyse hétérogène.

C.II.1.a. Citer les étapes d'une réaction procédant par catalyse hétérogène. D'un point de vue cinétique, préciser la nature physique ou chimique de chacune d'entre elles.

C.II.1.b. Rappeler brièvement le ou les rôle(s) joué(s) par un promoteur en catalyse hétérogène.

C.II.2. Vitesse d'hydrodésulfuration globale.

On note :

$C_{tot,e}$: la concentration totale en soufre à l'entrée du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;

$C_{tot,s}$: la concentration totale en soufre en sortie du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;

x : le taux de conversion, $x = \frac{C_{tot,e} - C_{tot,s}}{C_{tot,e}}$.

C.II.2.a. Quelle est la valeur de $C_{tot,e}$ dans le gazole étudié ?

C.II.2.b. Etablir la relation exprimant R_{HDS} en fonction de $C_{tot,e}$, x , Q_e et m_{cat} .

C.II.2.c. Etablir la relation exprimant R_{HDS} en fonction de $C_{tot,e}$, x , τ_c et ρ_{cat} , masse volumique du catalyseur.

C.II.3. Influence de l'agitation.

Toutes les expériences de ce paragraphe ont été conduites avec un même débit entrant de dihydrogène et un même débit volumique de gazole $Q_e = 0,5 \text{ mL.min}^{-1}$.

Une première série d'expériences a été faite avec une masse $m_{cat} = 1,9 \text{ g}$ et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à $0,15 \text{ mm}$. Une seconde série d'expériences a été faite avec une masse $m_{cat} = 3,4 \text{ g}$ et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à $1,25 \text{ mm}$. Dans chaque cas la vitesse d'agitation est comprise entre 300 et 1300 tr.min^{-1} .

La figure III présente, pour les deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la vitesse d'agitation.

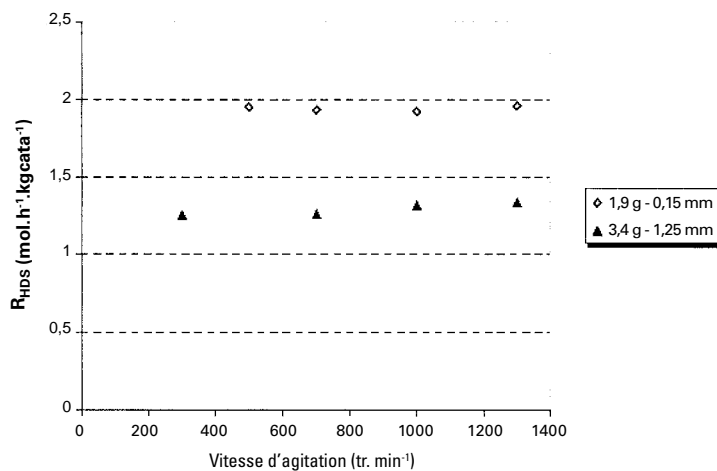


Figure III : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la vitesse d'agitation pour deux tailles moyennes de grains de catalyseur.

C.II.3.a. Qu'observe-t-on pour chaque série d'expériences. Que peut-on en déduire concernant le régime cinétique ?

C.II.3.b. Justifier la différence entre les deux vitesses.

C.II.3.c. Calculer le taux de conversion moyen dans chacune des deux séries d'expériences.

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

On réalise une série d'expériences en maintenant constants le débit d'entrée de dihydrogène, la taille moyenne des grains de catalyseur et le temps de contact.

Deux séries de mesures de vitesse sont réalisées : l'une avec 1,9 g de catalyseur, l'autre avec 4,1 g pour une même taille moyenne de grains de catalyseur.

La figure IV présente, pour ces deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la concentration en sortie de soufre total $C_{tot,s}$.

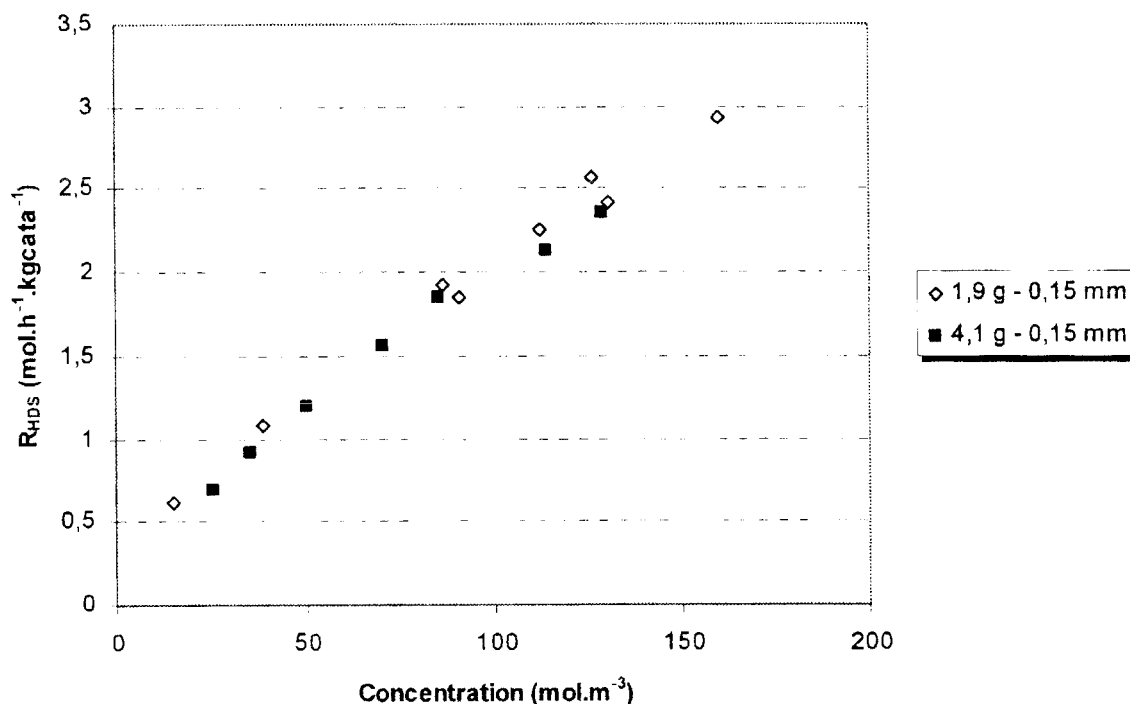


Figure IV : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la concentration en sortie de soufre totale pour deux masses de catalyseur.

Que peut-on déduire de ces résultats quant au régime cinétique ?

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

On réalise une série d'expériences en maintenant constants le débit d'entrée de dihydrogène, et le temps de contact.

Deux séries de mesures de vitesse sont réalisées : l'une avec des grains de taille moyenne de 0,15 mm, l'autre avec des grains de taille moyenne de 1,25 mm.

La figure V présente, pour les deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la concentration en sortie de soufre total $C_{tot,S}$.

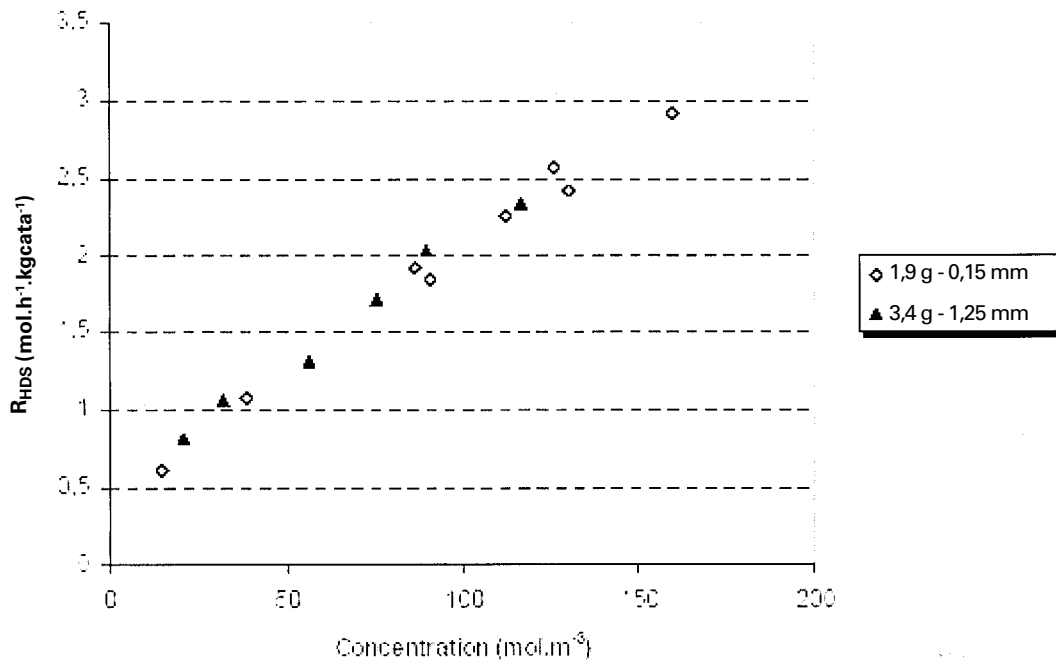


Figure V : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la concentration en sortie de soufre totale pour deux tailles moyennes de grains de catalyseur.

Que peut-on en déduire de ces résultats quant au régime cinétique ?

FIN DU PREMIER PROBLEME.

T.S.V.P.

SECOND PROBLEME

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

Les principaux résultats et définitions de mécanique quantique ainsi que les constantes nécessaires aux applications numériques sont fournis en annexe à la fin de l'énoncé.

Partie A. Trois modèles simples : hamiltoniens monoélectroniques.

Pour cette partie, on utilisera un jeu de coordonnées sphériques (R, θ, ϕ) pour décrire le comportement quantique des particules étudiées.

On rappelle l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnant la fonction d'onde $\Psi(R, \theta, \phi)$ associée à une particule de masse M :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dans cette expression, E désigne l'énergie de la particule et \hat{H} désigne son opérateur hamiltonien, lequel s'exprime en fonction du potentiel $\hat{V}(R, \theta, \phi)$ auquel est soumis la particule selon :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\Psi + \hat{V}\Psi$$

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

On considère un électron de masse m_e astreint à se déplacer sur un anneau de rayon R situé dans le plan (xy) perpendiculaire à un axe z , et centré à l'origine O d'un repère. Cette particule n'est soumise à aucun potentiel.

A.I.1. *Approche quantique.*

A.I.1.a. Expliquer simplement pourquoi un tel système peut servir à décrire un électron π dans un système conjugué cyclique. A quoi correspond alors la grandeur R ?

A.I.1.b. Donner l'expression du laplacien du système.

A.I.1.c. Donner l'expression de l'hamiltonien du système et celle de l'équation de Schrödinger associée.

A.I.1.d. Vérifier que les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\Psi(\varphi) = B \exp(ik\varphi)$$

B étant une constante, préciser la valeur de k^2 en fonction de \hbar , R , m_e et E (énergie associée au système).

A.I.1.e. Déduire la valeur de B de la condition de normalisation appliquée à Ψ .

A.I.1.f. Quelle relation existe-t-il entre $\Psi(\phi)$ et $\Psi(\phi + 2\pi)$? En déduire les valeurs possibles du nombre k .

A.I.1.g. Quelles sont alors les valeurs possibles de l'énergie ? Montrer que, à une exception que l'on précisera, chaque niveau est dégénéré deux fois : quelles sont les fonctions d'onde associées ?

A.I.1.h. Quelle est l'interprétation physique (au sens de la mécanique classique) de l'existence de dégénérescences dans ce système ?

A.I.2. *Applications.*

On assimile les niveaux énergétiques trouvés dans le cadre du modèle précédent à des niveaux énergétiques orbitaux. Dans cette hypothèse, chaque niveau peut "recevoir" deux électrons et l'énergie totale du système consiste simplement en la somme des énergies orbitales de chaque électron.

A.I.2.a. On considère le système π de la molécule de benzène C_6H_6 . Combien ce système contient-il d'électrons ?

A.I.2.b. Dans le cadre du modèle considéré dans cette partie, indiquer quel serait le remplissage orbitalaire correspondant au système π du benzène.

A.I.2.c. On considère une transition électronique à un seul électron. Quel serait alors le remplissage orbitalaire correspondant au premier état excité du benzène ?

A.I.2.d. En déduire l'expression littérale ΔE de la première énergie électronique d'absorption du benzène.

A.I.2.e. Proposer un remplissage électronique pour l'anion cyclopropényle, le cyclobutadiène, l'anion cyclopentadiényle et le cyclooctatétrène. A quelle règle électronique bien connue en chimie organique ces remplissages vous font-ils penser ?

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

On considère maintenant un électron de masse m_e astreint à se déplacer sur une sphère de rayon R . Cette particule n'est soumise à aucun potentiel.

A.II.1. Expliquer pourquoi ce système est "à deux dimensions".

A.II.2. On rappelle que les fonctions propres associées à l'opérateur \hat{L}^2 sont les harmoniques sphériques, notées $Y_{\ell,m}$. Elles dépendent des deux nombres quantiques ℓ et m .

A.II.2.a. Rappeler quelles sont, en fonction du nombre quantique ℓ , les valeurs propres de l'opérateur \hat{L}^2 .

A.II.2.b. Quelles sont les valeurs possibles pour le nombre quantique m ?

A.II.2.c. En déduire la dégénérescence de chaque fonction $Y_{\ell,m}$. On notera cette dégénérescence $D(\ell)$.

A.II.3. Donner l'expression de l'hamiltonien du système en fonction de R , m_e et de l'opérateur \hat{L}^2 .

A.II.4. Vérifier que les harmoniques sphériques sont solutions de l'équation de Schrödinger associée. Exprimer les énergies associées en fonction de m_e , R , h et du nombre quantique ℓ .

Dans la suite, on procède comme à la question A.I.2 en considérant que chaque niveau ℓ peut accueillir $2D(\ell)$ électrons.

On considère ici la molécule de footballène de stoechiométrie C_{60} et dont la structure figure sur le schéma suivant, à gauche :



On se restreint au système π : la partie droite du schéma précédent fait apparaître une des orbitales de type $2p$ du carbone intervenant dans la description du système π .

A.II.5. Justifier le fait que le modèle considéré ici peut servir à modéliser C_{60} . Que représente R ? Combien d'électrons π y a-t-il à considérer ?

A.II.6. Quelle est alors la configuration électronique fondamentale du footballène dans ce modèle ?

A.II.7. C_{60} est soluble dans certains solvants et donne des solutions colorées.

A.II.7.a. Montrer que ΔE , première énergie de transition électronique π - π^* de C_{60} , s'exprime selon :

$$\Delta E = \frac{3h^2}{2\pi^2 m_e R^2}$$

A.II.7.b. A quel intervalle d'énergie correspond, grossièrement, une absorption électronique dans le domaine visible du spectre électromagnétique ? En déduire une borne supérieure et une borne inférieure du rayon R de la sphère considérée ici comme modèle du footballène.

A.II.7.c. Procéder à l'application numérique et commenter les valeurs obtenues sachant que la valeur expérimentale du rayon de C_{60} est de l'ordre de 0,35 nm.

A.III. Atome d'hydrogène.

Dans toute cette partie, on néglige l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

A.III.1. Quel est le nom usuellement donné à cette approximation ? Sur quelle considération physique repose-t-elle ?

A.III.2. Écrire l'hamiltonien \hat{H}^0 relatif à l'atome d'hydrogène.

A.III.3. Rappeler, sans démonstration, l'expression des énergies E_n relatives à ce système. On les exprimera en fonction d'un nombre quantique n dont on précisera les valeurs possibles et d'une constante C dont on précisera la valeur en électron-volt.

A.III.4. Indiquer comment, expérimentalement, on peut déterminer la valeur de la constante C .

A.III.5. On rappelle que les fonctions d'onde associées à E_n se mettent sous la forme :

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(R) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

A.III.5.a. On considère l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Que valent alors L , nombre quantique associé à l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, et S , nombre quantique associé à l'opérateur \hat{S}^2 , carré du moment de spin total ? En déduire la notation du terme spectroscopique fondamental de l'atome d'hydrogène.

A.III.5.b. On considère ici la première puis la seconde configuration électronique excitée de l'atome d'hydrogène. Que valent L et S dans ces cas ? Comment les termes spectroscopiques associés à ces états sont-ils notés ?

A.III.6. En l'absence de toute considération de règle de sélection, exprimer en fonction de la constante C définie à la question A.III.3 la valeur des énergies des deux premières transitions de l'atome d'hydrogène à partir de son état fondamental.

A.III.7. On observe expérimentalement que la transition vers le second état électroniquement excitée est en fait constituée de deux raies proches en énergie.

Pour rendre compte de ce fait, on rajoute à l'hamiltonien \hat{H}^0 introduit à la question A.III.2 le terme de couplage spin-orbite suivant, dans lequel A est une constante :

$$\hat{H}' = A \hat{L} \cdot \hat{S}$$

On notera \hat{J}^2 l'opérateur associé au carré du moment cinétique total :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

On associera à l'opérateur \hat{J}^2 le nombre quantique J.

A.III.7.a. Exprimer \hat{J}^2 en fonction de \hat{L}^2 et \hat{S}^2 .

A.III.7.b. En déduire l'expression de \hat{H}' en fonction de A, \hat{J}^2, \hat{L}^2 et \hat{S}^2 .

A.III.7.c. En déduire, en fonction de J, L, S, h et A , les valeurs propres de l'opérateur \hat{H}' .

A.III.7.d. Les nombres quantiques L et S étant fixés, quelles sont les valeurs possibles pour le nombre quantique J ?

A.III.8. Montrer que l'opérateur \hat{H}' n'implique aucune levée de dégénérescence sur les termes spectroscopiques issus de la configuration fondamentale et de la première configuration électronique excitée de l'atome d'hydrogène.

A.III.9. Montrer par contre que le terme spectroscopique issu de la seconde configuration excitée de l'atome d'hydrogène se scinde par en deux niveaux. Quelle est la dégénérescence de chacun d'eux ?

A.III.10. Indiquer comment la connaissance de la position des deux raies mentionnées à la question A.III.7 permet d'avoir accès à la constante A .

A.III.11. On parle souvent du « doublet » du sodium. Expliquer cette expression au vu de ce qui précède. On rappelle que le numéro atomique de l'atome de sodium est 11.

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

Quand un atome d'hydrogène est "plongé" dans un plasma, son hamiltonien doit être modifié afin de tenir compte des propriétés particulières de son environnement. Un modèle simple consiste à utiliser un *potentiel de Yukawa*. Dans cette approche, il convient de remplacer le potentiel coulombien intervenant à la question A.III.2 par le potentiel :

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

où λ est une constante réelle positive, q désignant la charge de l'électron.

A.IV.1. Qu'appelle-t-on un plasma ?

A.IV.2. Expliciter en quelques lignes l'origine physique de la forme de cet hamiltonien.

A.IV.3. En utilisant un développement limité au premier ordre de $\hat{V}(R)$, montrer que l'hamiltonien complet du système prend la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

où \hat{H}° est l'hamiltonien relatif à l'atome d'hydrogène non perturbé par le plasma et introduit à la question A.III.2.

A.IV.4. Montrer que les fonctions propres de \hat{H}° sont également fonctions propres de \hat{H} .

A.IV.5. On note :

$$\Delta E_{nlm} = \langle \psi_{nlm} | \hat{H} | \psi_{nlm} \rangle - \langle \psi_{nlm} | \hat{H}^{\circ} | \psi_{nlm} \rangle$$

Montrer que cette grandeur est indépendante de n, ℓ et m.

A.IV.6. En déduire que, plongé dans un plasma, l'atome d'hydrogène voit tous ses niveaux orbitaux décalés.

A.IV.7. *Application.*

On rappelle qu'un "état lié" de l'atome d'hydrogène est un état dans lequel l'électron est effectivement "lié" au proton. De tels états impliquent que l'électron se trouve dans des orbitales d'énergie négative : si l'énergie devient positive ou nulle, il y a ionisation du système.

A.IV.7.a. Déduire des questions précédentes que, dans un plasma, le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène est modifié par rapport à la valeur qu'il a dans le vide. Montrer qu'il peut même s'annuler pour une valeur de λ que l'on précisera. Quelle serait la conséquence physique de ce fait ?

A.IV.7.b. En l'absence de plasma, expliquer pourquoi l'atome d'hydrogène possède une "infinité dénombrable" (expression à prendre au sens mathématique) d'états liés.

A.IV.7.c. Montrer que dans un plasma caractérisé par $\lambda_i = -0.1 C (4\pi\epsilon_0)/q^2$ où C est la constante définie à la question A.III.3, l'atome d'hydrogène ne possède plus que quelques niveaux liés. Quels sont-ils ?

Partie B. Deux électrons actifs : carbone et cation du bismuth

Dans toute la suite, on appelle électrons actifs des électrons appartenant à une sous-couche électronique incomplètement remplie.

On s'intéresse dans cette partie à deux systèmes atomiques, isoélectroniques de valence, présentant deux électrons actifs, l'atome de carbone C et l'ion du bismuth Bi^+ .

B.I. Atome de carbone.

B.I.1. Préciser le numéro atomique Z de l'atome de carbone. Quelle est sa configuration électronique fondamentale ? Sur quelle(s) règle(s) s'appuie-t-on pour la déterminer ?

B.I.2. Citer trois systèmes (atomes, anions ou cations) isoélectroniques de l'atome de carbone. Citer trois autres systèmes (atomes, anions ou cations) isoélectroniques *de valence* de l'atome de carbone.

B.I.3. *Micro-états.*

On appelle micro-état chacune des fonctions d'onde susceptibles de rendre compte des différents états physiquement significatifs issus de la configuration électronique fondamentale de l'atome de carbone. Chacun de ces micro-états est défini par la donnée de cinq nombres quantiques (n, s, ℓ, m_ℓ, m_s) pour chaque électron actif.

B.I.3.a. Préciser quelles sont, pour un électron, les valeurs possibles des nombres quantiques n, s, ℓ, m_ℓ et m_s .

B.I.3.b. Dans le cas d'un système à deux électrons actifs, notés 1 et 2, quel serait le 10-uplet (micro-état) caractérisant le système ?

B.I.3.c. En l'absence de toute règle de restriction, en déduire qu'une configuration électronique de type np^2 génère *a priori* 36 micro-états.

B.I.3.d. Dans le cas où les deux électrons sont considérés comme "actifs et équivalents", notion d'équivalence que l'on précisera, comment peut-on ramener sans ambiguïté l'expression de ce 10-uplet à une notation en 4-uplet ?

B.I.4. *Indiscernabilité.*

B.I.4.a. Rappeler à quelle famille de particules les électrons appartiennent : fermions ou bosons ? D'un point de vue du spin, comment se distinguent ces deux familles ?

B.I.4.b. Comment le principe de Pauli relie-t-il alors les deux fonctions d'onde à deux électrons numérotés 1 et 2, à savoir $\Psi(1,2)$ et $\Psi(2,1)$?

B.I.4.c. En déduire pourquoi, dans le cas d'un système à 2 électrons actifs équivalents notés 1 et 2, on a l'équivalence des micro-états :

$$(m_\ell^1, m_s^1, m_\ell^2, m_s^2) = (m_\ell^2, m_s^2, m_\ell^1, m_s^1)$$

B.I.4.d. En déduire qu'il y a moins de 36 micro-états à considérer pour une configuration électronique np^2 .

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

B.I.5.a. Quelle est, dans sa formulation la plus générale, ce principe ?

B.I.5.b. En utilisant la notation introduite à la question B.I.4.c, donner un exemple de micro-état qui ne respecterait pas ce principe.

B.I.5.c. Expliquer alors brièvement pourquoi le théorème d'addition des moments cinétique ne peut pas être utilisé pour déterminer le moment orbital total et le moment de spin total d'un système à plusieurs électrons actifs équivalents.

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

B.I.6.a. Au vu de ce qui précède, indiquer, selon la notation $(m_l^1, m_s^1, m_l^2, m_s^2)$, quels sont les 15 micro-états physiquement significatifs issus d'une configuration $2p^2$.

B.I.6.b. Montrer, en vous appuyant simplement sur les dégénérescences, que ce tableau de 15 états est compatible avec la génération des trois termes spectroscopiques suivants : 3P , 1D et 1S .

On admettra pour la suite que cette configuration génère bien les seuls termes 3P , 1D et 1S .

B.I.7. *Règle de Landé.*

B.I.7.a. Montrer comment, du fait du couplage spin-orbite introduit à la question A.III.7, chacun de ces trois termes spectroscopiques voit, ou non, sa dégénérescence partiellement levée.

B.I.7.b. Dans le cadre du modèle de couplage spin-orbite considéré jusqu'ici, chaque niveau énergétique est caractérisé par le triplet de nombres quantiques L , S et J et l'énergie $E(L, S, J)$. On introduit la grandeur $\Delta E(J)$ définie par :

$$\Delta E(J) = E(L, S, J + 1) - E(L, S, J)$$

Montrer que, pour un terme spectroscopique donné, on a la relation :

$$\Delta E(J) = A(J + 1)$$

Cette relation porte le nom de règle des intervalles de Landé.

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

B.I.8.a. Rappeler l'énoncé des deux premières règles de Hund. La troisième règle est rappelée en annexe.

B.I.8.b. Regrouper l'ensemble des résultats précédents en proposant un diagramme énergétique des premiers niveaux d'énergie de l'atome de carbone issus de la configuration p^2 . On réservera une page entière à ce diagramme qui sera complété dans la question B.II.

B.I.8.c. L'expérience montre que les 3 premiers niveaux de l'atome de carbone issus de la configuration électronique fondamentale se trouvent aux énergies 0, 16 et 43 cm^{-1} , le niveau fondamental étant pris comme référence d'énergie. La règle de Landé est-elle ici vérifiée ?

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

On admet que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques 2p et 3s de l'atome de carbone est grand devant l'écart énergétique entre les orbitales atomiques 2s et 2p.

B.II.1. Quelle est alors la première configuration électronique excitée de l'atome de carbone ?

B.II.2. En appliquant strictement les deux premières règles de Hund, quel est le terme spectroscopique fondamental généré par une configuration électronique p^3 ?

On admet que les deux autres termes générés par une configuration p^3 sont 2P et 2D .

B.II.3. Quels sont alors les termes spectroscopiques issus de la configuration électronique considérée à la question B.II.1. Les classer énergétiquement et compléter le diagramme initié à la question B.I.8.b.

B.II.4. Compléter ce diagramme en faisant apparaître les niveaux de spin-orbite pour les termes issus de la configuration électronique excitée. On admettra qu'il n'y a pas de croisement entre niveaux issus de termes spectroscopiques ou de configurations électroniques distincts et on utilisera la troisième règle de Hund dans l'hypothèse "sous-couche moins que demi-pleine".

B.II.5. *Spectroscopie électronique.*

B.II.5.a. Les premiers niveaux énergétique de l'atome de carbone correspondent aux énergies suivantes, l'énergie du terme du niveau fondamental étant pris comme référence :

$$0, 16, 43, 10193, 21648, 33735, 64087, 64090, 64091, \\ 75254, 75255, 75256, 97878, 105799, 119878 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont-elles en accord qualitatif avec le diagramme énergétique établi ?

B.II.5.b. On considère la possibilité de réaliser entre ces niveaux des transitions dipolaires électriques à un photon. Rappeler les règles de sélection qui doivent être appliquées à ce type de transitions.

B.II.5.c. On suppose que seul le niveau de structure fine fondamental de la configuration électronique fondamentale est peuplé. Quelles sont alors les transitions électroniques permises en absorption à partir de ce niveau ?

B.II.5.d. On n'observe pas, expérimentalement, d'absorption à 97878 cm^{-1} ; par contre on en observe une à 105799 cm^{-1} . Qu'en déduire relativement au diagramme tracé à la question B.II.4 ?

B.III. Le cation Bi^+ .

L'atome de bismuth, "métal lourd" sujet aux effets relativistes, est caractérisé par $Z = 83$.

B.III.1. Vérifier que la configuration électronique du cation Bi^+ est de type $ns^2 np^2$.

Du fait de la perturbation induite par les effet relativistes qui stabilisent particulièrement les électrons ns^2 , on admet que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques np et $(n+1)s$ de l'atome de bismuth est faible devant l'écart énergétique entre les orbitales atomiques ns et np .

B.III.2. Quelle est alors la première configuration électronique excitée du cation Bi^+ ? Quel(s) terme(s) spectroscopique(s) génère-t-elle ?

B.III.3. Positionner sur un diagramme énergétique l'ensemble des termes spectroscopiques (L, S) et des niveaux de spin-orbite (L, S, J) issus des deux configurations électroniques considérées. On admettra qu'il n'y a pas de croisement entre niveaux issus de termes spectroscopiques ou de configurations électroniques distincts et on utilisera la troisième règle de Hund dans l'hypothèse "sous-couche moins que demi-pleine".

B.III.4. Les énergies des neuf plus bas niveaux du cation Bi^+ sont expérimentalement les suivantes :

$$0, 13324, 17030, 33963, 44173, 69133, 69598, 88769 \text{ et } 89883 \text{ cm}^{-1}$$

Les 5 premiers niveaux sont attribués à la configuration fondamentale et les 4 derniers à la configuration excitée. Attribuer à chacune de ces neuf valeurs le niveau électronique qui lui revient.

B.III.5. La règle de Landé est-elle vérifiée pour les niveaux de spin-orbite issus du terme spectroscopique fondamental ?

B.III.6. *Couplage j-j.*

Dans la suite de cette partie, on abandonne le schéma de couplage spin-orbite de type L-S utilisé jusqu'ici (couplage Russel-Saunders) qui considère chaque électron individuel comme caractérisé par les 5 nombres quantiques n, ℓ, s, m_ℓ et m_s .

On considère désormais le couplage j-j. Dans cette approche, les niveaux de spin-orbite sont obtenus non plus en couplant ensemble le spin et le moment orbital totaux des électrons actifs, mais en couplant chaque moment orbital individuel avec le spin de l'électron considéré pour obtenir un moment individuel \hat{j} . Chaque électron est alors caractérisé par les 5 nombres quantiques n, ℓ, s, j et m_j .

Dans un second temps, on couple ces moments individuels entre eux pour obtenir un moment total caractérisé par un nombre quantique J. Dans le cas d'un système à deux électrons actifs 1 et 2, les niveaux sont alors écrits sous la forme $(j_1 j_2)_J$.

B.III.6.a. Déterminer le(s) nombre(s) quantique(s) j associé(s) au moment total d'un électron s puis d'un électron p.

B.III.6.b. Montrer que le schéma de couplage j-j appliqué à une configuration électronique $s^1 p^1$ produit les 4 niveaux notés : $(p_{1/2} s_{1/2})_0$; $(p_{1/2} s_{1/2})_1$; $(p_{3/2} s_{1/2})_2$ et $(p_{3/2} s_{1/2})_1$.

B.III.6.c. Dans le cas d'une configuration p^2 , les deux niveaux $(p_{1/2} p_{1/2})_1$ et $(p_{3/2} p_{3/2})_3$ n'existent pas. Pourquoi ? On admettra que le niveau $(p_{3/2} p_{3/2})_1$ n'existe pas non plus.

B.III.6.d. Quels sont les cinq autres niveaux possibles ?

B.III.7. *Classement énergétique des niveaux issus du couplage j-j.*

Pour classer les niveaux j-j issus des deux configurations considérées, on va s'appuyer sur les règles suivantes :

- corrélation avec le couplage L-S : le nombre quantique J est le seul à rester "bon nombre quantique" quand on passe continûment du couplage L-S au couplage j-j en augmentant le numéro atomique Z. En conséquence, pour une configuration électronique initiale donnée, l'ordre des niveaux en fonction de J doit être le même dans les deux schémas de couplage,
- s'il y a plusieurs possibilités d'attribution pour un J donné, on admettra que les couples $(j_1, j_2)_J$ présentant les plus faibles j_1 et/ou j_2 sont les plus bas en énergie.

B.III.7.a. Classer énergétiquement les cinq niveaux j-j issus de la configuration fondamentale de Bi^+ .

B.III.7.b. Même question pour les niveaux issus de la configuration excitée.

B.III.7.c. Reporter sur un diagramme énergétique semi-quantitatif l'ensemble des niveaux j-j considérés. On admettra que, pour une configuration électronique donnée, les niveaux $(j_1, j_2)_J$ caractérisés par des valeurs identiques de j_1 et j_2 sont très séparés des niveaux caractérisés par des valeurs différentes de j_1 et j_2 . On admettra également que des niveaux issus de configurations électroniques différentes ne se croisent pas.

B.III.8. En déduire que le schéma de couplage j-j constitue une meilleure approche que le couplage L-S pour la description de Bi^+ .

B.III.9. Préciser, de façon qualitative, quelle est la différence conceptuelle distinguant les deux schémas de couplage spin-orbite. On pourra en particulier s'appuyer sur l'expression de l'hamiltonien atomique polyélectronique et sur les ordres de grandeurs relatifs des différents termes qui le composent.

FIN DU SECOND PROBLEME

FIN DU SUJET

NB. L'annexe relative au second problème est à la suite.

ANNEXE RELATIVE AU SECOND PROBLEME.

1- Définition des coordonnées sphériques :



2- Expression du laplacien en coordonnées sphériques :

Dans ce système de coordonnées, l'expression du laplacien appliqué à une fonction $\Psi(R,\theta,\phi)$ est la suivante :

$$\Delta\Psi = \nabla^2\Psi = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} (R\Psi) + \frac{1}{R^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial \phi^2}$$

3- Expression de l'opérateur \hat{L}^2 en coordonnées sphériques :

L'expression de l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, appliquée à la fonction $\Psi(R,\theta,\phi)$ est donnée par :

$$\hat{L}^2\Psi = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial \phi^2} \right]$$

4- Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur \hat{L}^2 :

On admet que les fonctions propres l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, sont les harmoniques sphériques. Notées $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$, elles dépendent de deux nombres quantiques ℓ et m . Les propriétés suivantes sont vérifiées :

- ℓ est supérieur ou égal à zéro
- ℓ étant fixé, m_ℓ varie de $-\ell$ à ℓ par pas de 1
- $\hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}$

5- Moment cinétique :

On considère un moment cinétique \hat{J} . On admet qu'il est caractérisé par les nombres quantiques (J, m_J) qui respectent les propriétés suivantes :

$$J \geq 0$$
$$-J \leq m_J \leq +J \quad \text{par pas de 1}$$

Par ailleurs, on rappelle que les valeurs propres de l'opérateur \hat{J}^2 , carré de l'opérateur \hat{J} , s'expriment sous la forme : $\hbar^2 J(J+1)$

6- Théorème d'addition des moments cinétiques :

On considère \hat{J}_1 et \hat{J}_2 , deux moments cinétiques (moments orbitaux ou moments de spin) caractérisés par les nombres quantiques (J_1, m_1) et (J_2, m_2) .

On admet que la résultante :

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

est encore un moment cinétique, caractérisé par les nombres quantiques (J, m_J) et que ceux-ci vérifient :

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq |J_1 + J_2| \quad \text{par pas de 1}$$
$$-J \leq m_J \leq +J \quad \text{par pas de 1}$$

7- Troisième règle de Hund :

A l'intérieur d'un multiplet (c'est-à-dire pour un terme spectroscopique donné et bien caractérisé par les nombres quantiques L et S), les termes de structures fines s'ordonnent selon la règle suivante :

- si le terme spectroscopique provient d'électrons formant une sous-couche électronique *moins que demi-pleine*, l'énergie des termes de spin-orbite augmente avec J ;
- c'est l'ordre inverse pour une sous-couche *plus que demi-pleine*.

8- Constantes numériques :

$$\hbar = h/2\pi$$

constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s

vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹

masse de l'électron : $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg

masse du proton : $m_p = 1,673 \times 10^{-27}$ kg

masse du neutron : $m_n = 1,675 \times 10^{-27}$ kg

charge de l'électron : $q = -1,602 \times 10^{-19}$ C

charge du proton : $e = -q$