CHIMIE : Structure électronique de l'atome
Structure électronique d'un atome à plusieurs électrons

1] . n : nombre quantique principal, entier strictement positif.

. ℓ : " " secondaire ou azimutal, entier positif vérifiant $0 \leq \ell \leq n-1$

. m_ℓ : " " magnétique, entier relatif vérifiant $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$

. m_s : " " " de spin. Pour un électron $m_s = \pm \frac{1}{2}$

2] Dans un atome polyélectronique, un niveau d'énergie est caractérisé par le doublet (n, ℓ). Dans le cas de l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie ne dépendent que du nombre quantique principal n.

3] . Donner la dégénérescence d'un niveau d'énergie correspond à préciser le nombre d'OA présentes sur ce niveau.

. ns : $\ell = 0$ soit $m_\ell = 0$ → 1 O.A.

. np : $\ell = 1$ soit $-1 \leq m_\ell \leq 1$ (3 valeurs de m_ℓ) → 3 O.A.

. nd : $\ell = 2$ soit $-2 \leq m_\ell \leq 2$ (5 valeurs de m_ℓ) → 5 O.A.

. nf : $\ell = 3$ soit $-3 \leq m_\ell \leq 3$ (7 valeurs de m_ℓ) → 7 O.A.

• Dans le cas de l'atome d'hydrogène un niveau d'énergie (n) possède n^2 O.A.

4] . Principe de Pauli : Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent avoir le même quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

• Règle de Klechkowski : Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des niveaux d'énergie (n, ℓ) est celui pour lequel la somme $n+\ell$ croît. Quand deux niveaux correspondent à la même valeur de $n+\ell$, le niveau occupé en premier est celui dont le nombre quantique principal n est le plus petit.

• Règle de Hund : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électron n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'O.A., les spins des électrons non appariés étant parallèles.

5] a) Pm (Z=61) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^5$

---

b) <u>4f</u> : ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — — (7 OA)

(5 ē à placer)

---

c) Cet atome possède des <u>électrons célibataires</u> : il est <u>paramagnétique</u>

---

d) Les électrons de valence appartiennent aux niveaux d'énergie possédant le nombre quantique le plus élevé et/ou ceux en cours de remplissage.

. <u>Les niveaux de valence sont</u> : <u>6s</u> et <u>4f</u>, soit 7 <u>électrons de valence</u> $\begin{pmatrix} 2\bar{e} \rightarrow 6s \\ 5\bar{e} \rightarrow 4f \end{pmatrix}$

. <u>Les autres niveaux correspondent aux niveaux de cœur.</u>

---

e) Le prométhium appartient à la 6ème période de la classification périodique (6 étant la valeur du nombre quantique principal le plus élevé).

Le gaz noble utilisé pour simplifier la configuration électronique du prométhium est donc le xénon (5ème période).

$\boxed{Pm : [Xe]\, 4f^5 6s^2}$

---

f) Dans le cas du prométhium, la dernière sous couche occupée est une couche (n-2)f donc ce sont les électrons occupant la sous-couche ns qui sont arrachés en premier lors de la formation du cation Pm^{2+}.

Soit $\boxed{Pm^{2+} : [Xe]\, 4f^5}$

6] Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

n le plus élevé : <u>4ème période</u>

niveau en cours de remplissage : bloc d
5 électrons sur ce niveau : 5ème colonne du bloc d
Soit <u>7ème colonne de la classification</u>

7] . 5ème période : gaz noble permettant de simplifier sa configuration Krypton (4ème période). Nombre quantique principal le plus élevé n = 5

. 15ème colonne : 3ème colonne du bloc p. 3 électrons sur le niveau np.

$\boxed{Sb : [Kr]\, 4d^{10} 5s^2 5p^3}$

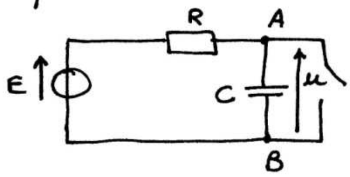
Problème d'électrocinétique

Oscillations de relaxation d'une lampe au néon

(voir animation sur internet « Figures animées pour la physique » dans électricité à régime transitoire)

I) Etude de $u(t)$

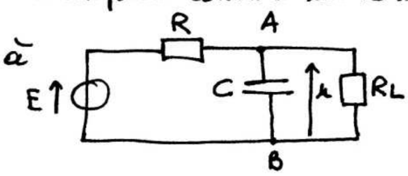
1-a Lorsque la lampe est éteinte, elle se comporte comme un résistor de résistance infinie. Le circuit est équivalent à



$\left\{\begin{array}{l}\text{L éteinte}\\ R_L \to \infty\\ \text{L équivalente à un circuit ouvert}\end{array}\right.$

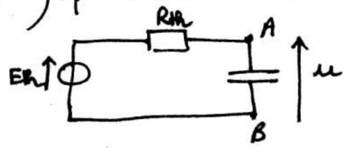
Par conséquent : $\boxed{E_{th} = E \; ; \; R_{th} = R}$

1.b Lorsqu'elle est allumée, la lampe se comporte comme un résistor de résistance constante R_L. Le circuit est équivalent à



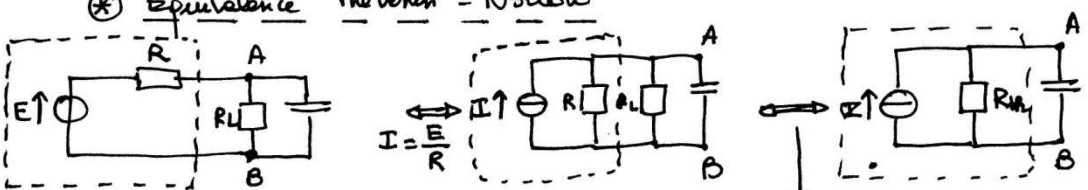
$\left\{\begin{array}{l}\text{L allumée}\\ R_L \text{ finie, constante}\end{array}\right.$

Pour simplifier le dipôle AB (E, R, R_L) par un modèle de Thévenin équivalent tel que celui proposé dans l'énoncé

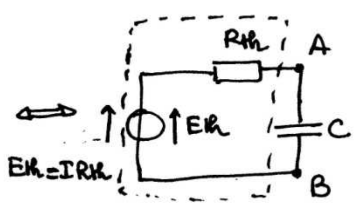


deux méthodes peuvent être envisagées :

⊛ Equivalence Thévenin - Norton



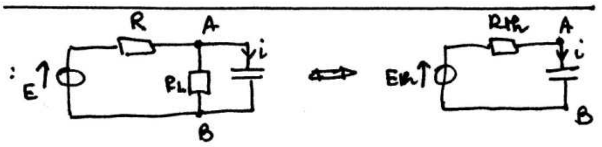
$\left\{\begin{array}{l}\text{association parallèle de deux résistances :}\\ \dfrac{1}{R_{th}} = \dfrac{1}{R} + \dfrac{1}{R_L} \Leftrightarrow R_{th} = \dfrac{RR_L}{R+R_L}\end{array}\right.$



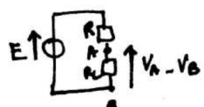
En conclusion : avec $\lambda = \dfrac{R_L}{R+R_L}$ il vient

$\boxed{R_{th} = \lambda R}$ et $E_{th} = I\,R_{th} = \dfrac{E}{R} \times \lambda R$ soit $\boxed{E_{th} = \lambda E}$

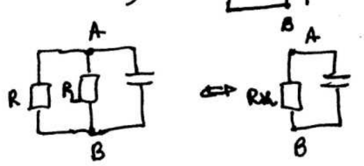
⊛ Théorème de Thévenin :

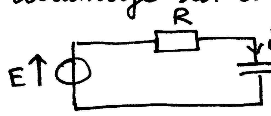


. $E_{th} = (V_A - V_B)_{\text{circuit ouvert}} = (V_A - V_B)_{i=0} = \dfrac{R_L}{R+R_L} E$ (diviseur de tension)



. $R_{th} = R_{AB\ \text{sources éteintes}} = R_{AB\ E=0} = \dfrac{RR_L}{R+R_L}$ (résistances en parallèle)



2-a . Avant le premier allumage la lampe est éteinte et on se ramène au schéma équivalent (1-a) : 

$\underline{0 \leq t \leq t_1}$

. $\underline{\text{Loi des mailles}}$: $E = Ri + u$

. $i = C\dfrac{du}{dt}$

$\Rightarrow E = RC\dfrac{du}{dt} + u$ et en posant $\boxed{\tau = RC}$

il vient $\boxed{\dfrac{du}{dt} + \dfrac{u}{\tau} = \dfrac{E}{\tau}}$ équation différentielle du premier ordre vérifiée par $u(t)$.

2-b $\underline{\text{La solution de l'équation différentielle est de la forme}}$:

$u(t) = Ae^{-t/\tau} + E$ avec $u(t=0^+) = A + E$

$\underline{\text{Par continuité de la tension aux bornes du condensateur}}$: $u(t=0^-) = u(t=0^+)$

(juste avant de fermer K) (juste après avoir fermé K)

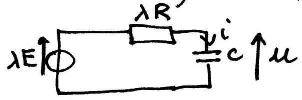
Or le condensateur est initialement déchargé : $u(t=0^-) = 0$

Ainsi $u(t=0^+) = A + E = 0$ soit $\boxed{u(t) = E\left(1 - e^{-t/\tau}\right) \text{ avec } \tau = RC}$ $\boxed{0 \leq t \leq t_1}$

2-c Si à partir de $u = 0V$, on fait croître u (ce qui est le cas), la lampe s'allume pour $u \geq U_1$. Or $\lim\limits_{t \to +\infty} u(t) = E$ donc $\boxed{E > U_1}$ pour que la lampe puisse s'allumer.

2-d $u(t_1) = U_1 = E\left(1 - e^{-t_1/\tau}\right) \Rightarrow e^{-t_1/\tau} = 1 - \dfrac{U_1}{E_1} > 0$ (car $\dfrac{U_1}{E} < 1$)

$\Rightarrow -\dfrac{t_1}{\tau} = \ln\left(1 - \dfrac{U_1}{E}\right) \xRightarrow[\tau = RC]{} \boxed{t_1 = RC\ln\left(\dfrac{E}{E - U_1}\right)}$

3-a Entre le premier allumage et la première extinction, la lampe est allumée et on se ramène au schéma équivalent (1-b) 

$\underline{t_1 \leq t \leq t_2}$

En utilisant la même méthode qu'à la question 2-a on obtient l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$: $\boxed{\dfrac{du}{dt} + \dfrac{u}{\tau'} = \dfrac{E'}{\tau'}}$ avec $\begin{cases} \tau' = \lambda RC = \lambda\tau \\ E' = \lambda E \end{cases}$

La solution est de la forme : $u(t) = Be^{-\frac{t}{\tau}} + E'$

Continuité de la tension aux bornes du condensateur : $u(t_1^-) = u(t_1^+) = U_1$

$u(t_1^+) = Be^{-\frac{t_1}{\tau'}} + E' = U_1$ soit $B = (U_1 - \lambda E)e^{\frac{+t_1}{\lambda\tau}}$

Ainsi $\boxed{u(t) = (U_1 - \lambda E)e^{-\frac{(t-t_1)}{\lambda\tau}} + \lambda E}$ $t_1 \leq t \leq t_2$

3-b La lampe étant allumée, si l'on fait décroître u, elle s'éteint pour $u \leq U_0$ avec $U_0 < U_1$.

• Pour que $u(t)$ soit une fonction décroissante de t il faut que $U_1 - \lambda E > 0$ soit $U_1 > \lambda E$.

De plus $\lim\limits_{t \to \infty} u(t) = \lambda E$ donc $\boxed{\lambda E < U_0}$ pour que la lampe puisse s'éteindre.

3-c $u(t_2) = U_0 = (U_1 - \lambda E)e^{-\frac{(t_2-t_1)}{\lambda\tau}} + \lambda E$

$\Rightarrow e^{-\frac{(t_2-t_1)}{\lambda\tau}} = \dfrac{U_0 - \lambda E}{U_1 - \lambda E} > 0$ $(U_1 > U_0 > \lambda E)$

$\Rightarrow \boxed{t_2 = t_1 + \lambda RC \ln\left(\dfrac{U_1 - \lambda E}{U_0 - \lambda E}\right)}$

Remarque : $\dfrac{U_1 - \lambda E}{U_0 - \lambda E} > 1 \Rightarrow \ln(\ldots) > 0 \Rightarrow t_2 > t_1$

---

4 Entre la première extinction et le second allumage, la lampe est éteinte et on se ramène à l'étude faite en **2**.

$\dfrac{du}{dt} + \dfrac{u}{\tau} = E$ avec $\tau = RC$ de solution $u(t) = Ce^{-t/\tau} + E$

Continuité de de $u(t)$ pour $t = t_2$: $u(t_2^-) = U_0 = u(t_2^+) = Ce^{-\frac{t_2}{\tau}} + E$

soit $C = (U_0 - E)e^{\frac{t_2}{\tau}}$ d'où $\boxed{u(t) = (U_0 - E)e^{-\frac{(t-t_2)}{RC}} + E}$

$$\cdot\ u(t_3) = U_1 \Rightarrow U_1 = (U_0 - E)\, e^{-\frac{(t_3 - t_2)}{RC}} + E$$

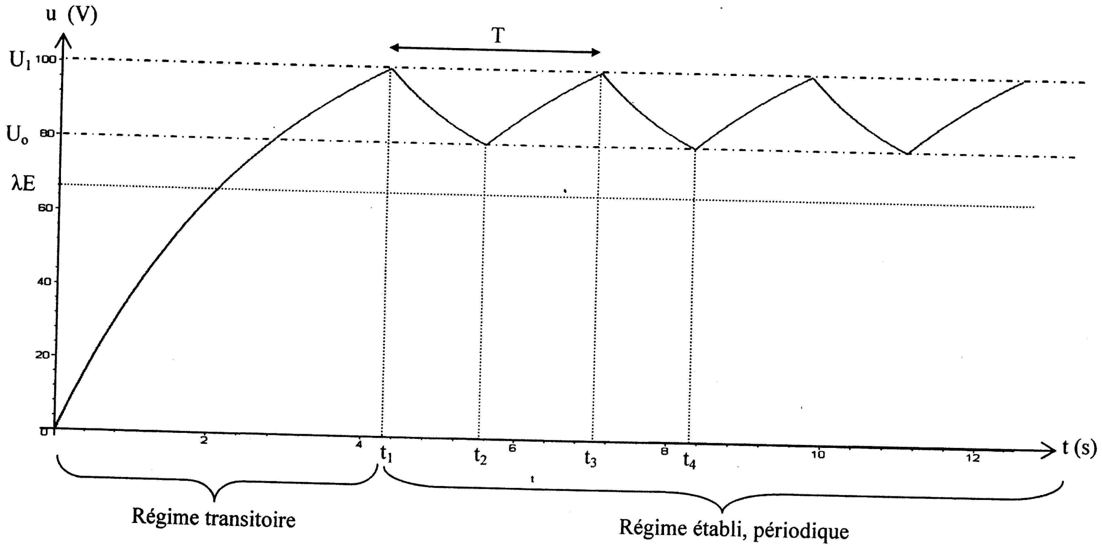
$$\Rightarrow e^{-\frac{(t_3 - t_2)}{RC}} = \frac{E - U_1}{E - U_0} > 0 \text{ car } \underset{\substack{\uparrow \\ \text{condition 2c} \\ \text{d'allumage}}}{E > U_1} \underset{\text{énoncé}}{>} U_0$$

$$\Rightarrow \boxed{t_3 = t_2 + RC\, ln\left(\frac{E - U_0}{E - U_1}\right)}$$

Remarque : $\frac{E - U_0}{E - U_1} > 1 \Rightarrow ln(\ldots) > 0 \Rightarrow t_3 > t_2$.

II- Période des oscillations de relaxation
1)2)

La courbe est tracée avec λ = 0,5.



Pour $t_3 \le t \le t_4$, la lampe sera allumée et on retrouve l'équation différentielle de la question 3) avec les mêmes conditions "initiales" pour t = t₃ : u(t₃) = u(t₁) = U₁. La solution sera identique à celle obtenue pour l'intervalle t₁-t₂ en remplaçant (t - t₁) par (t - t₃) etc ...

Pour $t > t_1$, on se trouve en présence d'un régime permanent périodique de période :

$$\boxed{T = (t_3 - t_1) = (t_3 - t_2) + (t_2 - t_1) = \tau\left(Ln\left[\frac{E - U_o}{E - U_1}\right] + \lambda Ln\left[\frac{U_1 - \lambda.E}{U_o - \lambda.E}\right]\right)}$$

III- Mesure de la résistance R

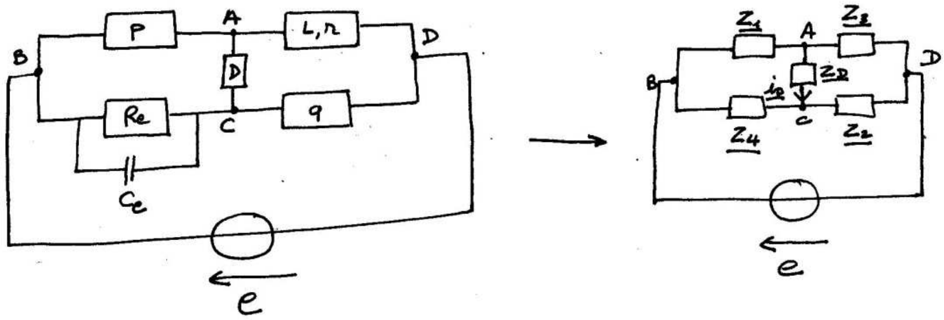
1) $\lambda = \frac{R_L}{R + R_L} \approx \frac{R_L}{R} \to 0$ si R_L est très petit devant R.

Avec cette condition $t_2 - t_1$ est négligeable devant $t_3 - t_2$: $\boxed{T \approx (t_3 - t_2) \approx \tau.Ln\left[\frac{E - U_o}{E - U_1}\right] = R.C.Ln\left[\frac{E - U_o}{E - U_1}\right]}$

2) $\nu = \frac{1}{T}$ $\quad R = \frac{T}{C}.\frac{1}{Ln\left[\frac{E - U_o}{E - U_1}\right]} = \frac{1}{\nu.C}.\frac{1}{Ln\left[\frac{E - U_o}{E - U_1}\right]}$ $\quad$ A.N. $\nu = \frac{40}{60}\,s^{-1}$ $\quad$ <u>R = 1,5.10⁷ Ω = 15 MΩ</u>

Exercice d'électrocinétique

Détermination des caractéristiques d'une bobine réelle



(A.1) • $\underline{Z_3}$ impédance de l'association série d'une bobine idéale ($\underline{Z_L} = j\omega L$) et d'une résistance ($\underline{Z_r} = r$)

$\underline{Z_3} = \underline{Z_L} + \underline{Z_r}$ soit $\boxed{\underline{Z_3} = j\omega L + r}$

• $\underline{Z_4}$ impédance de l'association parallèle d'un condensateur idéal $\left(\underline{Z_{Ce}} = \frac{1}{j\omega C_e}\right)$ et d'une résistance $(\underline{Z_{Re}} = R_e)$. $\quad \underline{Y_4} = \underline{Y_{Ce}} + \underline{Y_{Re}}$ soit $\underline{Y_4} = \frac{1}{R_e} + j\omega C_e$ d'où $\boxed{\underline{Z_4} = \frac{1}{\underline{Y_4}} = \frac{R_e}{j\omega R_e C_e + 1}}$

(A.2) On applique le théorème de Millman aux noeuds :

• (A) $\boxed{\underline{V_A} = \dfrac{\underline{Y_1}\,\underline{V_B} + \underline{Y_3}\,\underline{V_D} - \underline{i_D}}{\underline{Y_1} + \underline{Y_3}}}$ ($\underline{i_D}$ sort du noeud A)

• (C) $\boxed{\underline{V_C} = \dfrac{\underline{Y_4}\,\underline{V_B} + \underline{Y_2}\,\underline{V_D} + \underline{i_D}}{\underline{Y_4} + \underline{Y_2}}}$ ($\underline{i_D}$ se dirige vers le noeud C)

(A.3) Lorsque le pont est équilibré : $\underline{i_D} = 0$. De plus $\underline{V_A} - \underline{V_C} = \underline{Z_D} \cdot \underline{i_D}$ donc $\underline{V_A} = \underline{V_C}$. D'après les relations obtenues à la question précédente en prenant $\underline{V_B} = \underline{e}$ et $\underline{V_D} = 0$ il vient $\underline{V_A} = \dfrac{\underline{Y_1}\,\underline{e}}{\underline{Y_1} + \underline{Y_3}} = \underline{V_C} = \dfrac{\underline{Y_4}\,\underline{e}}{\underline{Y_4} + \underline{Y_2}} \Rightarrow \underline{Y_1}(\underline{Y_4} + \underline{Y_2}) = \underline{Y_4}(\underline{Y_1} + \underline{Y_3})$

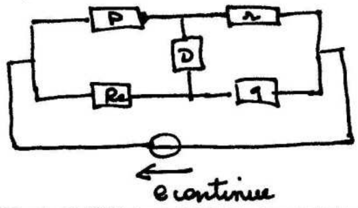
$\Rightarrow \underline{Y_1}\,\underline{Y_2} = \underline{Y_3}\,\underline{Y_4} \Rightarrow \dfrac{1}{\underline{Z_1}} \cdot \dfrac{1}{\underline{Z_2}} = \dfrac{1}{\underline{Z_3}} \cdot \dfrac{1}{\underline{Z_4}} \Rightarrow \boxed{\underline{Z_1}\,\underline{Z_2} = \underline{Z_3}\,\underline{Z_4}}$

(A.4) $\underline{Z_1}\,\underline{Z_2} = \underline{Z_3}\,\underline{Z_4}$ donne en remplaçant chacune des impédances par leur expression en fonction des composants du circuit : $\quad p \cdot q = (j\omega L + r) \cdot \dfrac{R_e}{j\omega R_e C_e + 1}$ soit

$$p \cdot q\,(j\omega R_e C_e + 1) = (j\omega L + r) R_e \Rightarrow \underline{p \cdot q} + j\left[\omega R_e C_e p q\right] = \underline{r R_e} + j\left[\omega L R_e\right]$$

Deux nombres complexes sont égaux si leurs parties imaginaires [...] et si elles .... sont égales : $\begin{cases} \cdot\ \omega R_e C_e p \cdot q = \omega R_e L \\ \cdot\ p \cdot q = r R_e \end{cases} \Longrightarrow \boxed{\begin{array}{l} \cdot\ L = p\cdot q \cdot C_e \\ \cdot\ r = \dfrac{p\cdot q}{R_e} \end{array}}$

$\boxed{B.1}$ e est une tension continue donc le condensateur se comporte en régime permanent comme un interrupteur ouvert $C_e \sim$ —/ — . La bobine quant à elle est équivalente à un fil $L \sim$ ——— .

Ainsi le circuit devient 

et ni Ce ni L n'interviennent.

$\boxed{B.2}$ $R_e = 3k\Omega$: $\boxed{r = 3\times10^{2}\ \Omega}$

$C_e = 30nF$: $\boxed{L = 24\ mH}$