

## Chimie Quantique

Durée : 2 heures, tous documents autorisés,  
Faire IMPERATIVEMENT les Parties A et B à la suite, Partie C indépendante

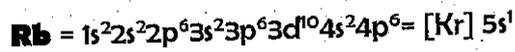
Le rubidium est l'élément chimique de numéro atomique 37, de symbole Rb. C'est un métal alcalin, mou et argenté, dont la température de fusion est 39,3 °C. Il peut être maintenu liquide à température ambiante grâce au phénomène de surfusion, comme le césium et le gallium. Son nom vient du latin **rubidus (rouge foncé)**, du fait de son **doublet rouge** qui a permis à Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Kirchhoff de le détecter en 1861 dans la lépidolite. Il a été isolé l'année suivante par Bunsen. Comme les autres métaux alcalins, il s'enflamme spontanément au contact avec l'air et réagit violemment avec l'eau.



### Partie A – Spectroscopie et Structure fine du Rubidium

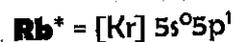
(55 min environ, 15 pts)

- A-1** Rappeler la nomenclature générale des termes spectraux. Pour quels types d'éléments de la configuration périodique s'applique-t-elle ?
- A-2** Rappeler les deux méthodes d'obtention de la grandeur  $J$ . Cette grandeur explicite le couplage spin-orbite. Justifier cette terminologie en termes d'interactions.
- A-3** Pour le cas général du couplage LS, dans quel ordre classez-vous les nouveaux termes provenant du couplage spin-orbite ?
- A-4** La configuration électronique fondamentale pour l'élément Rubidium est donnée par l'expression suivante :



Proposer les termes spectraux **avec couplage spin-orbite** correspondants aux électrons des couches de cœur ou cœur de Krypton.

- A-5** Proposer le terme spectral **sans couplage spin-orbite** correspondant à l'électron de la couche de valence.
- A-6** Corriger votre écriture en prenant **en compte le couplage spin-orbite**.
- A-7** Dénombrer le nombre de fonction de spin **et** d'espace (ou d'orbite).
- A-8** Pouvez-vous proposer une fonction déterminantale, dite de Slater, pour l'unique électron de la couche de valence ?
- A-9** La configuration électronique de la première configuration excitée pour le Rubidium est la suivante :



Proposer le terme spectral **sans couplage spin-orbite** pour cette nouvelle configuration.

- A-10** Corriger votre écriture en prenant **en compte le couplage spin-orbite**.
- A-11** Esquisser deux diagrammes énergétiques avec les termes spectraux de ces deux configurations (avec et sans couplage spin-orbite). Vous vous limiterez aux termes provenant de l'unique électron de valence.
- A-12** Sur la base de vos diagrammes, expliquer l'origine du doublet rouge du Rubidium. Expliquer la nature de la transition mise en jeu.

**A-13** Est-il possible de prévoir ce doublet sans prise en compte du couplage spin-orbite ? Justifier votre réponse à partir de vos deux diagrammes énergétiques.

**A-14** Le doublet rouge du Rubidium est constitué de deux raies  $D_1$  et  $D_2$  positionnées respectivement à 12578 et 12816  $\text{cm}^{-1}$ . Proposer une attribution de ces transitions vis-à-vis de vos termes spectraux.

**A-15** Est-il possible d'envisager une transition entre les deux termes spectraux de **A-10** ? On précise que les règles de sélection imposent pour une transition aucune variation du spin et une variation de plus ou moins une unité pour le moment angulaire.

## Partie B – Spectroscopie et Structure hyperfine du Rubidium

(50 min environ, 5 pts)

La structure hyperfine est provoquée par le couplage de la grandeur  $\vec{J}$  du couplage spin-orbite avec l'éventuel spin nucléaire  $\vec{I}$  de l'élément considéré. On obtient une nouvelle grandeur vectorielle  $\vec{F}$ , définie par la somme vectorielle suivante  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ .

Le Rubidium possède 32 isotopes connus, de nombre de masse variant entre 71 et 102. Seuls deux de ces isotopes sont présents dans la nature,  $^{85}\text{Rb}$  (72,2 %), seul isotope stable du rubidium et  $^{87}\text{Rb}$  (27,8 %) radioactif avec une demi-vie de  $4,92 \times 10^{10}$  années. Dans la suite, on considère uniquement ce dernier isotope car il possède un spin nucléaire  $\vec{I} = \frac{3}{2}$ .

**B-1** Proposer l'effet de l'interaction hyperfine sur le terme spectral de la configuration fondamentale du Rubidium (**A-6**).

**B-2** Idem sur les termes spectraux de la première configuration excitée du Rubidium (**A-10**).

**B-3** Proposer un diagramme énergétique prenant en compte l'interaction hyperfine. En l'absence de règles de nomenclature, ces termes seront définis par la valeur de  $\vec{F}$ .

**B-4** En utilisant votre diagramme, justifier que les raies  $D_1$  et  $D_2$  de la structure fine se révèlent constituées respectivement de 4 et 8 raies hyperfines.

### Question bonus :

**B-5** Les sels de Rubidium, comme le nitrate de Rubidium, colorent les flammes en rouge. Justifier cette propriété alors que paradoxalement le Rubidium (I) ne comporte plus d'électrons de valence. On précise que la configuration électronique du Rubidium (I) est  $\text{Rb}^+ = [\text{Kr}] 5s^0$

## Partie C – Spectroscopie Vinicole

(15 min environ, 4 pts)

En cette période de fêtes, hépatiquement éprouvante, votre restez songeur devant deux bouteilles de vins. En effet, une bouteille de vin blanc laisse passer nettement la lumière alors qu'une bouteille de vin rouge apparaît comme très sombre, limite noire. Elle ne laisse pratiquement pas passer la lumière par transmission.

**C-1** Pour en avoir le cœur net, vous videz les deux bouteilles. Le verre qui constitue les bouteilles est légèrement coloré en vert-jaune. Ceci s'explique par la présence de traces de fer. Un spectromètre UV-Visible vous permet de relever le spectre d'absorption de ce verre. Proposer une allure générale de ce spectre d'adsorption.

**C-2** Sur la base de ces données, justifier que les vins blancs, de couleur jaune plus ou moins prononcée, n'opacifient pas la bouteille.

**C-3** Quelle est la couleur du vin blanc observé au travers de la bouteille ?

**C-4** Sur la base des données de **C-1**, justifier que les vins rouges opacifient la bouteille. Pourquoi les vins rouges apparaissent ils comme noirs au travers de la bouteille ?