

Chimie Quantique

Durée : 2 heures, tous documents autorisés
Les Parties A et B sont indépendantes

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

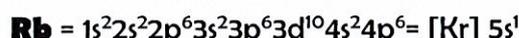
(1h30 environ)

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 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.

Question bonus :

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 B – Lampe à vapeur de Sodium

(30 min. environ)

On vous propose d'analyser le dispositif expérimental suivant.

Descriptif : Un brûleur à gaz pour lequel un dispositif permet de saupoudrer régulièrement un sel finement divisé dans sa flamme. La lumière émise par la flamme du brûleur est concentrée et projetée à l'aide d'un dispositif optique sur un ballon de plusieurs litres de volume contenant quelques fragments de **sodium métallique**. Le fond de ce ballon peut être chauffé par un chauffe ballon électrique. Le chauffage permet de sublimer le sodium métallique de manière à obtenir une pression de vapeur en sodium métallique dans le ballon.

Protocole :

#1 On allume le brûleur. La flamme est bleue. On déclenche le dispositif de saupoudrage avec du chlorure de sodium et la flamme devient jaune.

#2 On focalise la lumière sur le ballon.

#3 On branche le chauffe ballon et la TOTALITE du ballon s'éclaire alors en jaune avec la même couleur que celle de la flamme du brûleur.

#4 On saupoudre maintenant du chlorure de potassium. La flamme du brûleur devient violette mais le ballon n'émet plus de lumière.

Expliquer les processus mis en jeu dans chaque étape du protocole utilisé. Pour chaque processus, à savoir chaque #i, proposer une explication argumentée.

