

Chimie Quantique

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

Les métaux alcalino-terreux sont les six éléments chimiques de la deuxième colonne du tableau périodique : béryllium ${}^4\text{Be}$, magnésium ${}^{12}\text{Mg}$, calcium ${}^{20}\text{Ca}$, strontium ${}^{38}\text{Sr}$, baryum ${}^{56}\text{Ba}$ et radium ${}^{88}\text{Ra}$. Ce dernier est radioactif.

Leurs propriétés sont très semblables : ils sont blanc argenté, brillants, et chimiquement assez réactifs à température et pression ambiantes. Leur configuration électronique contient une sous-couche s saturée avec deux électrons, qu'ils perdent facilement pour former un cation divalent (état d'oxydation $+II$). On vous propose d'analyser leur comportement spectroscopique.



Calcium



Beryllium



Magnesium



Strontium



Barium

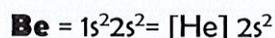
Partie A – Spectroscopie et Structure fine du Béryllium (60 min environ)

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 Béryllium est donnée par l'expression suivante :



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

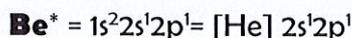
A-5 Proposer le terme spectral **sans couplage spin-orbite** correspondant aux deux électrons de la couche de valence.

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) pour ces différents termes.

A-8 Pouvez-vous proposer une fonction déterminantale, dite de Slater, pour les deux électrons de la couche de valence ?

A-9 La configuration électronique de la seconde configuration excitée pour le Béryllium 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 des deux électrons de valence.

A-12 Sur la base de vos diagrammes, prévoir les conséquences d'une transition entre le niveau fondamental et la seconde configuration excitée. Reportez sur le diagramme les différentes transitions. Comparez le nombre de raies avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite.

A-13 Pour le cas sans couplage spin-orbite, corrigez vos prévisions en prenant en compte les règles de sélection.

A-14 Faire de même avec la prise en compte du couplage spin-orbite.

A-15 Proposer la séquence en longueur d'ondes des raies facilement observables sur un spectromètre.

A-16 Justifier la dénomination spectroscopique de *triplet des alcalinoterreux* prévisible uniquement avec la prise en compte du couplage spin-orbite.

Partie B – Lampe à Sodium

(30 min environ)

On vous propose d'analyser le dispositif expérimental suivant.

Descriptif : Un brûleur à gaz associé avec un dispositif qui 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 qui est fermé.

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.

Partie C – Spectroscopie Vinicole

(30 min environ)

En cette période de fêtes, hépatiquement éprouvante, vous 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 ?