

2^{ème} Année Mesures Physiques et Instrumentation Scientifique, M.P.I.S.

Polycopié de Cours, Tavaux Dirigés et Travaux Pratiques :

Techniques Spectroscopiques

Enseignant chargé de matière : Dr. ILES Nadia

Objectifs du cours

L'utilisation de la lumière pour remonter aux détails microscopiques de la matière est le principal objectif de la spectroscopie. Isaac Newton a été l'un des premiers à avoir pu décomposer la lumière à travers un prisme, la théorie de la lumière et des couleurs est alors née. Le premier instrument dédié à la détermination des caractéristiques optiques d'une source lumineuse à l'aide d'un prisme est le spectroscope, il reste encore largement utilisé de nos jours avec diverses améliorations comme l'utilisation de prismes accolées, de réseau, et aussi l'utilisation de capteurs pour détecter les spectres pour remplacer l'œil limité au domaine visible avec une certaine résolution. Les applications du spectroscope se sont aussi diversifiées de la biologie, à l'alimentaire en passant par les matériaux. Ce polycopié de cours, travaux dirigés et travaux pratiques vise à fournir à l'étudiant les bases fondamentales et aussi techniques utilisées en spectroscopie.

Objectifs fondamentaux :

Initiation à la notion de dualité onde corpuscule et quantification des états électroniques des atomes et molécules.
Maîtrise du calcul des transitions atomiques et l'obtention des spectres atomiques.

Objectifs techniques :

Maîtrise des techniques spectroscopiques pour analyser les lampes spectrales par un spectroscope.
Déterminer les absorbances et les caractéristiques chimiques comme l'identification des espèces présentes et le coefficient d'absorption des solutions liquides.

Table des matières

Chapitre I Généralités sur l'interaction	
Rayonnement-Matière.....4	Exercices chapitre I28
I.1 Introduction	
I.2 Définition d'un spectre	
I.3 Types de spectres	
I.4 Spectroscopie atomique de la matière	
Chapitre II	
Les techniques spectroscopiques.....15	Exercices chapitre II.....29
II.1 Introduction	
II.2 Types de sources de lumière	
II.3 Spectrogoniomètre	
II.4 Spectrophomètre	
	Travaux pratiques35
	Solutions des exercices52
	Références bibliographiques60

Chapitre I : Généralités sur l'interaction Rayonnement-Matière

I.1 Introduction :

La matière dans ses trois états classiques gazeux, liquide ou solide est constituée d'atomes. Les gouttelettes d'eau de pluie qui tombent en présence de quelques rayons de soleil, sous certaines conditions particulières conduisent à la formation de l'arc en ciel (voir figure I.1). Ce phénomène d'optique consiste en une interaction de la lumière avec les gouttelettes d'eau agissant comme des mini-prismes qui dispersent les rayons de lumière provenant du soleil. Cet exemple simple de la nature montre l'interaction entre le rayonnement et la matière.

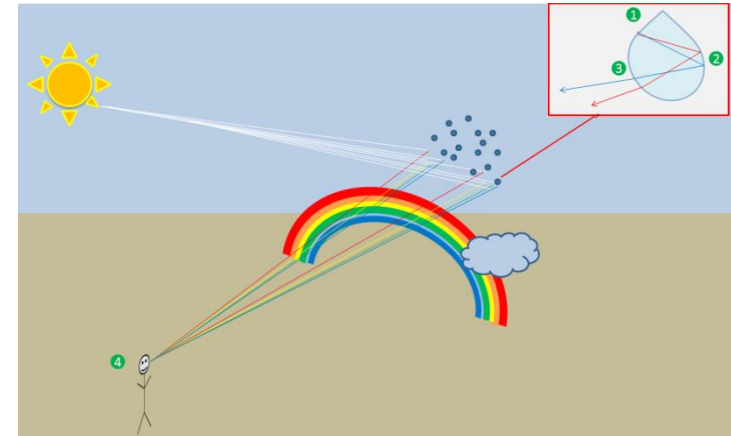






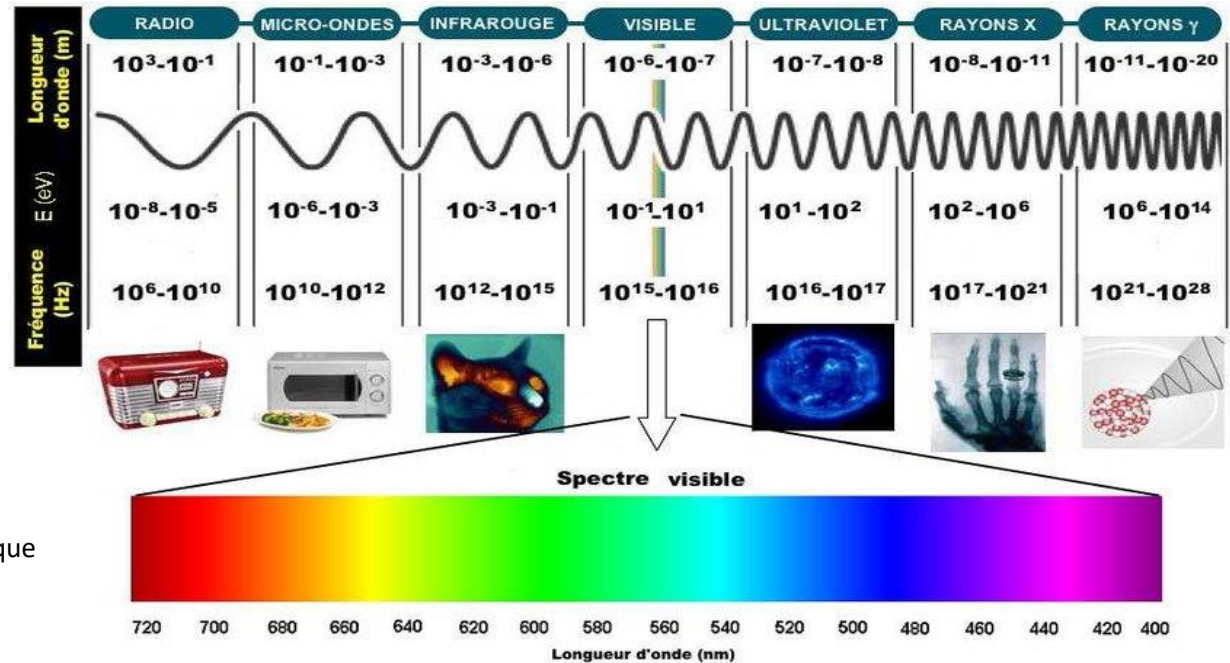


Figure I.1. Formation de l'arc en ciel

I.2 Définition d'un spectre :

La lumière visible blanche du soleil quand elle est dispersée par les gouttelettes d'eau se décompose en 7 couleurs connues de l'arc en ciel, on parle alors du spectre de la lumière blanche. Dans une définition plus précise, le spectre est une représentation en terme d'énergie, de longueur d'onde ou de fréquence d'un rayonnement électromagnétique comme on peut le voir sur la figure I.2. Le domaine visible correspond à des longueurs d'ondes dans le domaine [400, 700] nm et des énergies entre 0.1-10 eV.

Domaine de longueur d'onde (nm)	Couleur	
380-450	Violet	
450-495	Bleu	
495-570	Vert	
570-590	Jaune	
590-620	Orange	
620-750	Rouge	

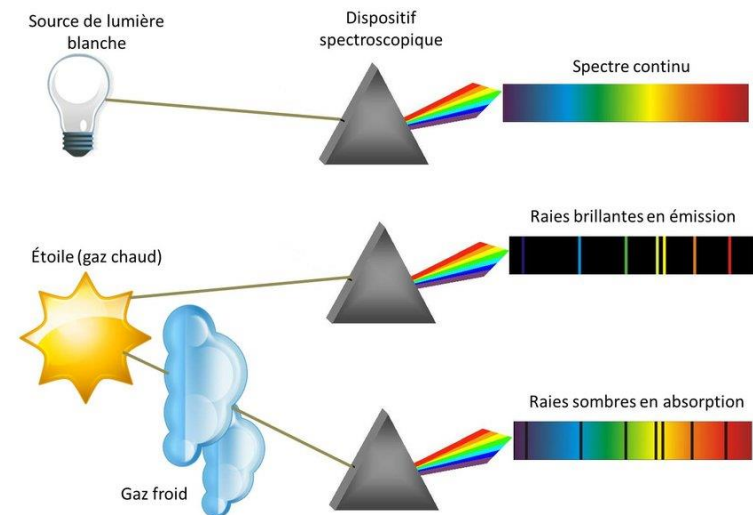


I.3 Les type de spectres :

Un spectre est la signature de la matière lors de son interaction avec un rayonnement. On distingue trois types de spectres :

I.3.1 Spectre d'émission continu : Le passage d'une couleur à une autre se fait de manière progressive sans interruption de couleurs, par exemple une lampe à incandescence émet un spectre continu.

I.3.2 Spectre d'émission discret : C'est un spectre sur un fond noir avec des raies discrètes de couleurs spécifiques à la matière émettrice, par exemple par les lampes à vapeur comme le sodium, (voir figure I.3).



I.3.3 Spectre d'absorption : C'est un spectre quasi-continu car il contient des traits sombres dans certaines régions. Il est obtenu lorsqu'une source de rayonnement comme celui du soleil par exemple traverse une région contenant un gaz comme l'atmosphère, une partie du rayonnement est absorbée par ce gaz et il apparaît sur le spectre obtenu des raies sombres.

I.4 Spectroscopie atomique de la matière :

La découverte des éléments constituant de l'atome l'électron, le proton et le neutron d'un côté et le développement de techniques d'analyse spectroscopique par Newton, ont contribué à la naissance d'une nouvelle perception de l'interaction rayonnement matière (voir tableau 1). En effet au début du siècle passé, Einstein obtint le Prix Nobel pour l'explication de l'effet photoélectrique par l'interaction rayonnement-matière.

Tableau I.1. Les constantes caractéristiques des constituants de l'atome avec les dates de leurs découvertes.

Constituant de l'atome	Charge (C)	Masse (Kg)	Découverte
Electron	$-1,602 \times 10^{-19}$	$9,109 \times 10^{-31}$	1897 par J. J. THOMSON
proton	$1,602 \times 10^{-19}$	$1,6726219 \times 10^{-27}$	1913 par E. RUTHERFORD
Neutron	0	$1,675 \times 10^{-27}$ kg	1932 par J. CHADWICK

I.4.1 L'effet photoélectrique:

Au début du siècle dernier, la description de la double nature corpusculaire et ondulatoire des particules élémentaires de la matière a été établie grâce aux travaux de Planck, Einstein, Maxwell et d'autres physiciens de l'époque. Un rayon

lumineux est une onde électromagnétique ayant une amplitude, une longueur d'onde λ , une fréquence ν et une vitesse constante pour toutes les longueurs d'ondes du spectre de lumière $c = 300\,000\text{ Km/s}$

$$\lambda = c/\nu \quad (1.1)$$

La quantité de mouvement p du photon s'écrit alors :

$$p = \hbar k \quad (1.2)$$

Avec k le vecteur d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (1.3)

L'énergie du photon s'écrit : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ (1.4)

Ou h est la constante de Planck, $h = 6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} / \text{s}$

Parmi les premières expériences réalisées pour mettre en évidence l'interaction rayonnement matière, on peut citer l'effet photoélectrique. Elle consiste en la projection d'électrons suite à l'éclairement d'un métal. Un transfert d'énergie entre le photon incident et l'électron à la surface du métal s'effectue et permet à l'électron de quitter le métal avec une certaine vitesse, le courant électrique qui en résulte peut être mesuré (voir figure I.4). Les grandeurs physiques essentielles de cette expérience sont :

- a- **La fréquence seuil** : L'expérience de l'effet photoélectrique a montré qu'il existe une fréquence seuil ν_0 au dessous de laquelle l'électron ne peut pas être éjecté du métal. En général, une lumière de fréquence située dans l'ultraviolet est suffisante pour arracher des électrons du métal avec une énergie cinétique suffisante pour arriver à l'anode et produire un courant électrique. Le tableau I.2 résume les fréquences seuil de quelques métaux.

Figure I.4. Principe de l'effet photoélectrique

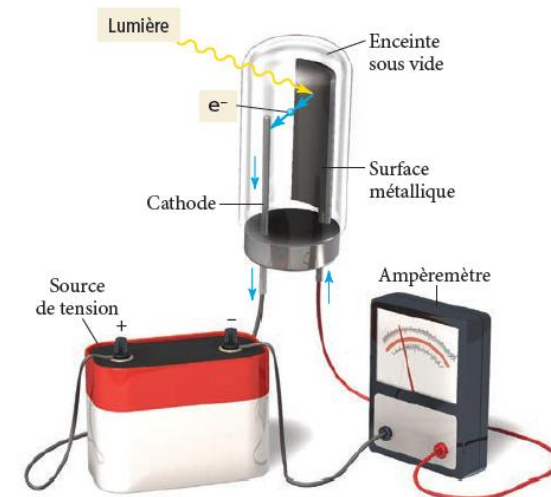


Tableau I.2 Fréquences seuils de quelques métaux et les longueurs d'ondes correspondantes

Métal	Pt	Ag	Cu	Zn	Ba	Na	K	Cs
$\nu_0 \times 10^{14} \text{Hz}$	15,8	11,1	10,3	8,1	6,0	5,8	5,6	4,6
$\lambda_0 (\mu\text{m})$	0,19	0,27	0,29	0,37	0,50	0,52	0,54	0,65

b- Le potentiel d'arrêt : On soumet une cellule photoélectrique constituée d'une cathode d'un métal éclairée par une lumière UV à une différence de potentiel U variable puis on mesure l'intensité du courant généré (voir figure I.5). En traçant les variations du courant en fonction de la différence de potentiel U on constate qu'il existe une valeur U_0 de la tension au dessous de laquelle aucun courant n'est créé, elle est appelé potentiel d'arrêt.

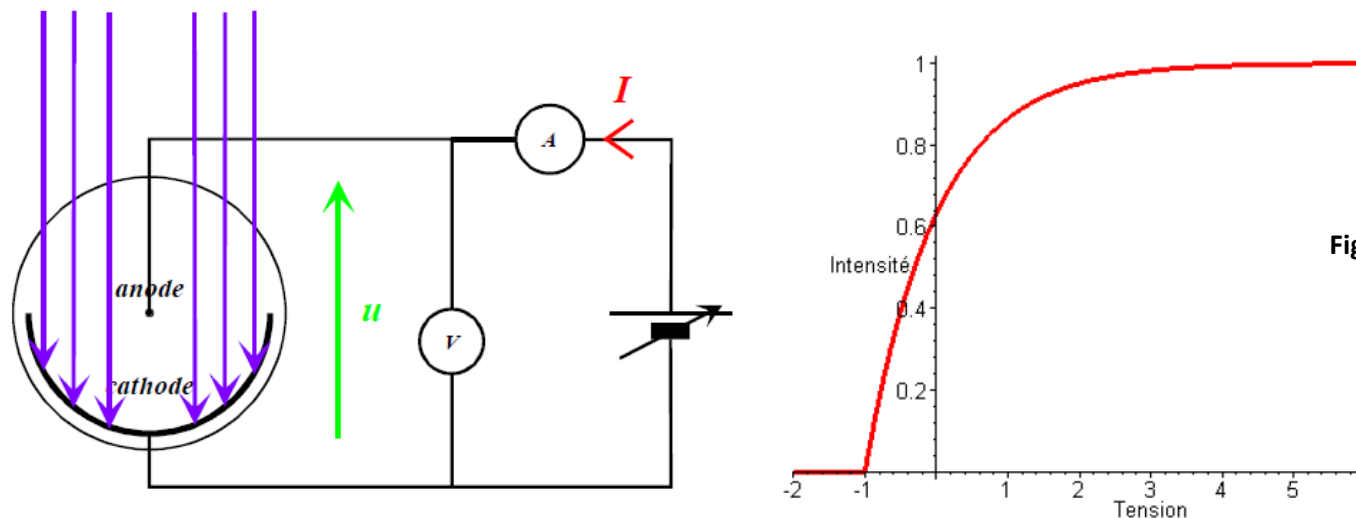


Figure I.5. Mesure du potentiel d'arrêt

c- Le travail d'extraction : Aussi appelé travail de sortie, correspond à l'énergie minimale nécessaire pour extraire l'électron du métal sans lui fournir d'énergie cinétique, ce travail W_e est donc proportionnelle à la fréquence seuil :

$$W_e = h\nu_0 = eU_0 \quad (1.5)$$

Tableau I.3 Travail d'extraction des métaux

Métal	Cs	Rb	K	Na	Ca	Mg	Zn	Fe
W_e (eV)	2.1	2.2	2.4	2.5	2.3	2.4	3.4	4.8

L'énergie cinétique avec laquelle l'électron est projeté de son métal peut être déduite si la fréquence de la lumière incidente ν et la tension appliquée U sont connues :

$$h\nu = W_e + \frac{1}{2}mV^2 \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{2}mV^2 = eU \quad (1.7)$$

I.4.2 Absorption et émission dans l'atome

L'effet photoélectrique a permis de comprendre l'interaction de la lumière avec la matière à l'échelle atomique. En effet, deux scénarios classiques peuvent avoir lieu : (1) L'absorption : L'électron d'un atome absorbe un photon donc acquiert de l'énergie qui lui permet de passer à un niveau supérieur, (2) L'émission : L'électron passe à un niveau inférieur et il en résulte l'émission d'un photon comme le montre le schéma de la figure I.6.

L'énergie de liaison : C'est l'énergie nécessaire pour éloigner l'électron de son niveau vers l'infini.

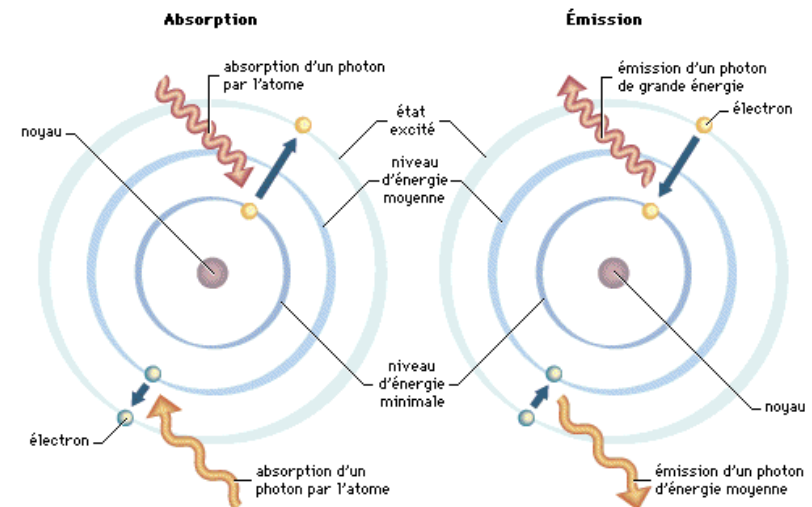


Figure I.6. Processus d'absorption et d'émission dans un atome

L'état excité : C'est un niveau d'énergie vers lequel peut se déplacer un électron quand il est dans son état fondamental. Ceci est possible quand une énergie lumineuse ou thermique est fournie à l'électron.

I.4.3 Modèle de Bohr : C'est un modèle qui décrit le mouvement d'un électron en orbite autour du noyau d'un atome. En 1913, Bohr proposa un modèle de l'atome en incluant la condition des quanta, c.a.d le rayon de l'orbite de l'électron ne peut prendre que certaines valeurs dites quantifiées qui font intervenir la constante de Planck, celle-ci s'attache à la description de la lumière et l'interaction rayonnement-matière. Un nouveau comportement apparaît dans la matière c'est la dualité, une particule de masse m , de position x , de vitesse v et charge q se comporte à la fois comme une particule et une onde. La quantité de mouvement de cette particule est :

$$P = mv \quad (1.8)$$

Heisenberg, en 1927 énonça qu'on ne peut pas connaître avec une bonne précision à la fois la position et la vitesse de cette particule, ce principe d'incertitude appelé aussi indétermination ou inégalité de Heisenberg s'écrit sous la forme :

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \quad (1.9)$$

Avec Δx et Δp sont les incertitudes sur la position et la quantité de mouvement respectivement et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

a- Détermination de la vitesse de l'électron sur son orbite : L'électron dans son mouvement de rotation autour du noyau est soumis à deux forces radiales, la première la force coulombienne de nature électrique s'écrivant :

$$F_e = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (1.10)$$

Avec Z le numéro atomique et $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ S.I}$ est la permittivité du vide.

La deuxième, la force centrale :

$$F_c = \frac{mv^2}{R} \quad (I.11)$$

Où R est le rayon de l'orbite de l'électron

L'équilibre entre ces deux forces nous permet d'écrire :

$$F_c + F_e = 0 \quad (I.12)$$

En remplaçant les expressions des deux forces, on trouve l'expression de la vitesse : $v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mR}$ (I.13)

b- Détermination de l'énergie totale de l'électron sur son orbite :

L'énergie totale E_T est la somme des énergies potentielle et cinétique. Pour ce qui de l'énergie potentielle E_p , elle s'obtient en calculant le travail W_∞^R de la force électrique nécessaire pour ramener l'électron de l'infini vers son orbite :

$$dE_p = -dW = -F_e dr \quad (I.14)$$

Par intégration :

$$E_p(R) - E_p(\infty) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_\infty^R \frac{1}{r^2} dr \quad (I.15)$$

On obtient alors:

$$E_p(R) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (I.16)$$

Par ailleurs, l'énergie cinétique s'écrit en remplaçant l'expression de la vitesse (I.13) :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 R} \quad (I.17)$$

L'énergie totale s'écrit ainsi :

$$E_T = E_p + E_c = \frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0 R} \quad (1.18)$$

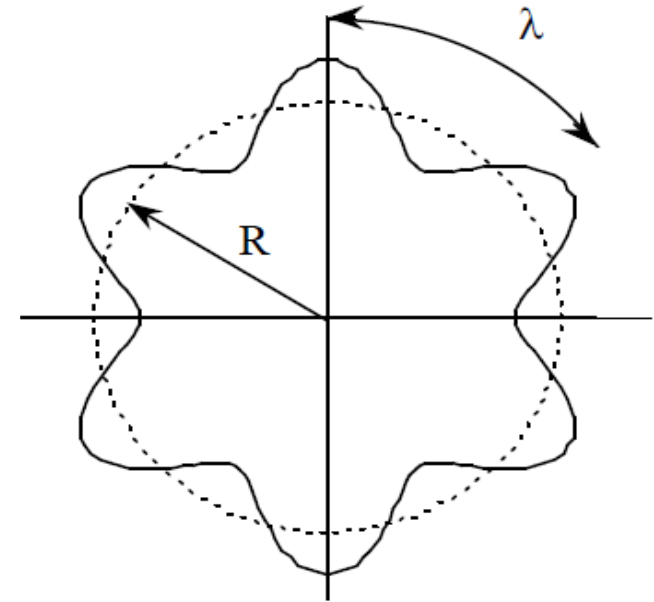
L'hypothèse de Bohr était de considérer la quantification du moment cinétique L de l'électron sur son orbite :

$$L = Rmv = n\hbar \quad (1.19)$$

Où n est un nombre entier désignant le numéro de l'orbitale de l'électron.

Compte tenu de la dualité onde corpuscule on peut relier la longueur d'onde λ_e associée à l'électron au rayon R de son orbitale

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = 2\pi R/n \quad (1.20) \quad \text{Figure I.7. Quantification des orbitales électroniques}$$



Ce résultat s'interprète par : le périmètre de l'orbitale $2\pi R$ est égal à un nombre entier de longueurs d'onde λ_e comme le montre la figure I.7. Par conséquent, le rayon et l'énergie de l'électron sont également quantifiés.

$$R = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} n^2 \quad (1.21)$$

$$E_T = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2\hbar^2 n^2} \quad (1.22)$$

c- Les transitions inter-bandes dans les atomes :

Suite à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, un électron de l'atome peut passer d'un niveau n d'énergie E_n vers un niveau supérieur n' d'énergie $E_{n'}$, (voir figure I.8), à cet effet la condition sur l'énergie du photon est :

$$h\nu = E_{n'} - E_n \quad (I.23)$$

On peut aussi exprimer la longueur d'onde correspondante en remplaçant les expressions des énergies comme :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (I.24)$$

Avec $R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$ est appelée la constante de Rydberg, $R_H = 10\,973\,731,6 \text{ m}^{-1}$

1.4.4 Exemple de transitions de l'atome d'hydrogène

La particularité de l'atome d'hydrogène est qu'il contient un proton autour duquel tourne un seul électron ($Z=1$), ce qui rend l'étude des interactions assez simple comparée aux atomes poly-électrons.

Le rayon de Bohr et l'énergie de l'état fondamental pour l'hydrogène: En remplaçant les valeurs des constantes dans les relations (I.21) et (I.22), on obtient : $R_0 = 0.529 \text{ \AA}$ et $E_0 = -13.6 \text{ eV}$.

En termes de spectroscopie sur l'atome d'hydrogène plusieurs séries de transition inter-bandes ont été calculées (voir tableau 4 et figure 9) , celles qui sont situées dans le visible sont facilement observées par un spectrogoniomètre.

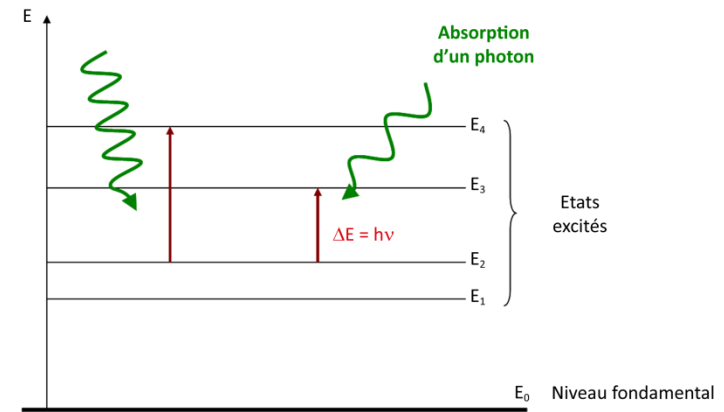
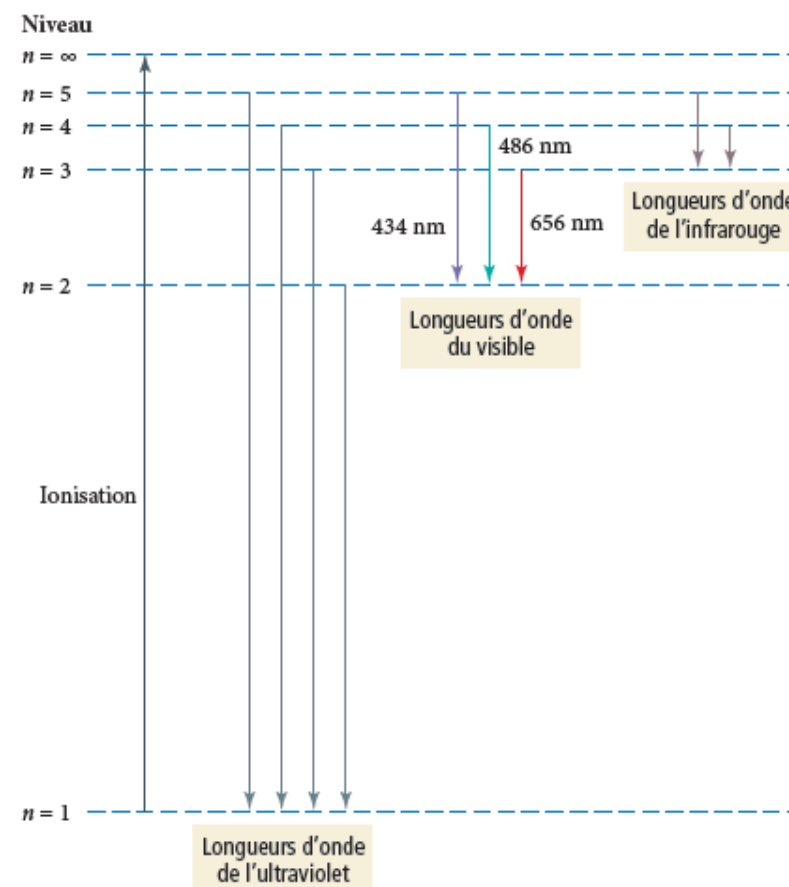


Figure I.8. Transitions inter-bandes

Tableau I.4 Transition inter-bandes de l'atome d'hydrogène

Raie - Transition	Fréquence (10^{15} Hz)	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Domaine spectral
5 → 4	0,074	0,30618	4049	I.R
5 → 3	0,23	0,96754	1281	I.R
5 → 2	0,69	2,85893	433,8	Visible
5 → 1	3,16	13,04619	94,9	U.V
4 → 3	0,16	0,66167	1874	I.R
4 → 2	0,62	2,55306	486	Visible
4 → 1	3,09	12,73408	97,2	U.V
3 → 2	0,46	1,88514	656	Visible
3 → 1	2,93	12,04744	102,5	U.V
2 → 1	2,5	10,17478	121,5	U.V

Figure I.9. Transitions d'énergie et rayonnement de l'hydrogène



Chapitre II : Les techniques spectroscopiques

II.1 Introduction :

La spectroscopie est née au 19^{ème} siècle grâce à l'invention du spectroscope à prisme et à réseau. Cette technique reste de nos jours aussi efficace qu'avant pour analyser la matière sous sa forme gazeuse. Lorsqu'une lampe à gaz est excitée par une décharge électrique par exemple, elle émet une lumière qui traverse le prisme et on obtient ainsi la signature spectrale des atomes du gaz constituant la lampe. Par ailleurs, si la lampe est éclairée par une source de lumière blanche, les atomes du gaz absorbent une partie de cette lumière et la partie transmise qui passe par le prisme donne aussi une signature spectrale du gaz. La différence entre les deux signatures obtenues est que la première est appelée spectre d'émission et la deuxième est appelée spectre d'absorption, voir figure II.1).

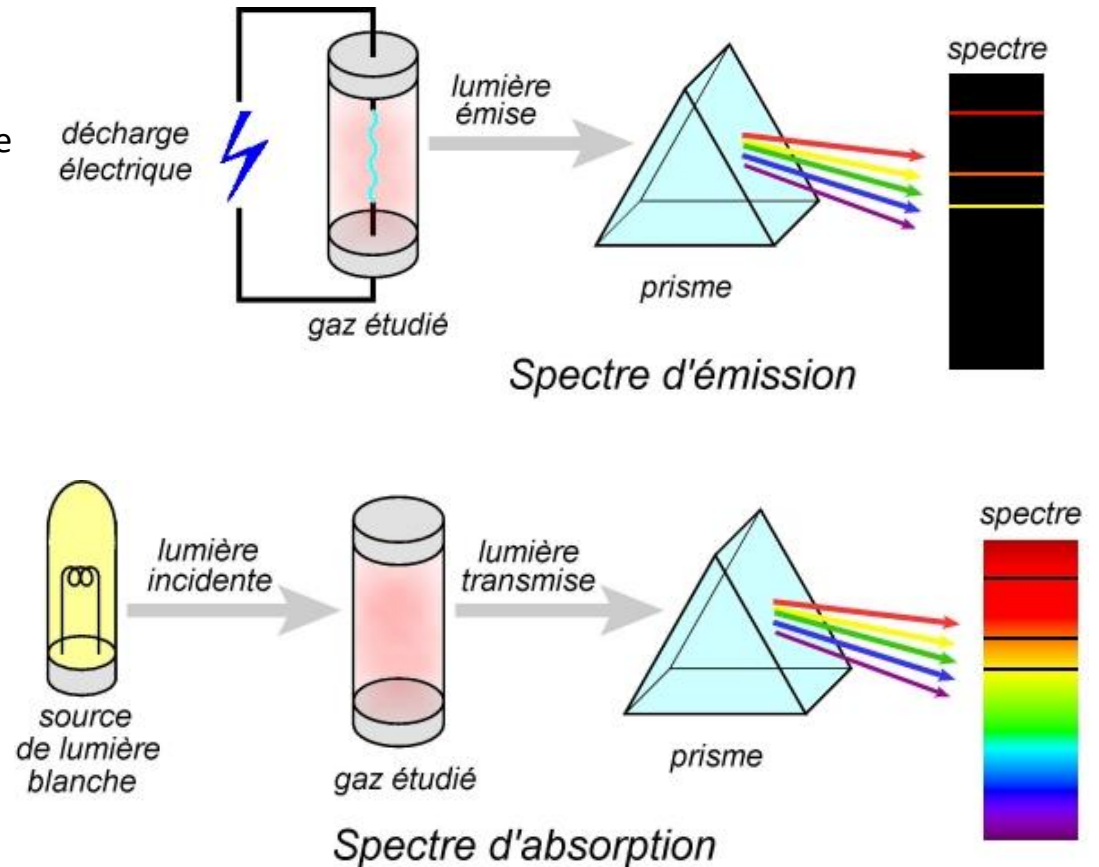


Figure II.1 Obtention de spectres d'émission et d'absorption

Pour ce qui est de la matière liquide ou solide, la signature spectrale peut être obtenue par la spectrophotométrie UV-Visible, qui consiste à observer la réponse à l'aide d'un capteur afin de mesurer l'absorbance ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde (voir figure II.2). Ces deux techniques seront abordées dans ce chapitre.

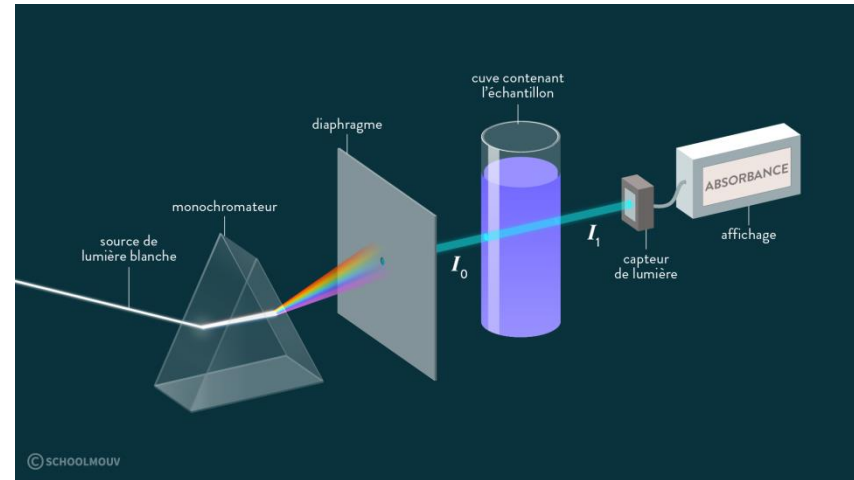


Figure II.2 Principe de la spectrophotométrie

II.2 Types de sources de lumière :

On distingue différents types de lumière selon la manière de sa production.

a- Lumière naturelle : elle provient des astres qui l'émettent comme le soleil, ce sont les réactions thermonucléaires transformant l'Hydrogène en Helium et qui sont responsables du rayonnement solaire. Ce dernier présente un spectre d'absorption avec un maximum d'intensité dans le visible. Cependant, ce spectre n'est pas continu, il présente des régions dans l'infrarouge où les intensités sont quasi-nulles, ces raies sont absorbées par l'atmosphère terrestre avant que le rayonnement solaire ne parvienne à l'observateur (voir figure II.3).

b- Lumière à incandescence : Elle est généralement émise par une lampe à filament de Tungstène, lorsqu'il est chauffé par effet joule, il émet de la lumière qui produit un spectre continu situé majoritairement dans le visible.

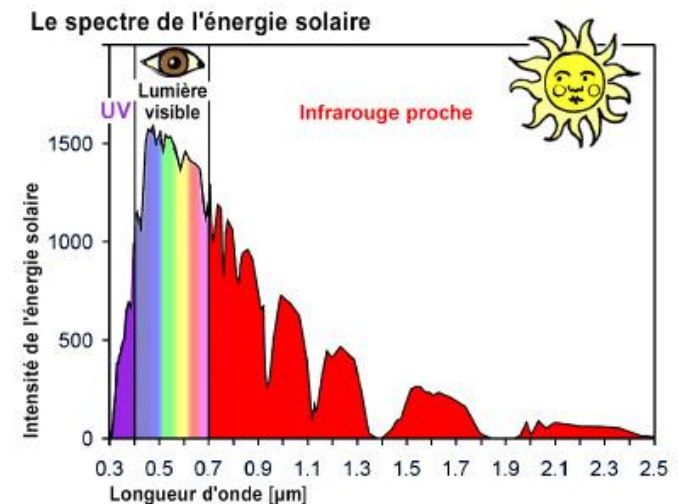


Figure II.3 Réponse spectrale du soleil

- c- **Lumière fluo compact** : Obtenue lorsqu'une électrode éjecte des électrons, qui excitent le mercure de l'ampoule. Celui-ci se désexcite en générant des rayons ultraviolets, ces derniers excitent en retour la couche fluorescente à la surface de l'ampoule. Celle-ci émet la lumière blanche de la lampe. Son spectre est discret mais constitué de plusieurs pics dans le visible.
- d- **Lumière LED** : les lampes à incandescence ont presque disparu de nos à cause de leurs grande consommation électriques, elles ont été remplacées par les Diodes Electro-Lumineuses LED (Light Emitting Diode). Elles présentent un spectre quasi-continu avec un maximum d'intensité pour une longueur d'onde donnée.

e- La lumière Laser

C'est l'abréviation de *Light Amplifier by Stimulated Emission of Radiation* (amplificateur de lumière par émission stimulée). Cette lumière résulte d'une *émission stimulée*. Il s'agit du processus inverse de l'absorption qui se produit, en présence de rayonnement incident résonant avec la fréquence de transition. Il en résulte un passage de l'électron de son état excité à son état fondamental en émettant un photon (Voir Figure II.4). Ce processus est cohérent : si les photons incidents sont dans un mode donné du rayonnement, alors le photon émis l'est dans ce même mode. L'onde émise à la même direction et la même phase que l'onde incidente : celle-ci se trouve donc amplifiée. On obtient une **lumière quasi monochromatique**.

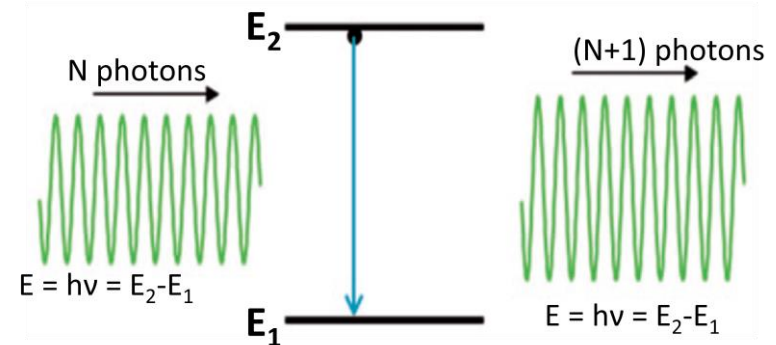


Figure II.4 Principe de l'émission Laser

f- Lumière spectrale :

Elle est produite lorsqu'une ampoule contenant de la vapeur métallique ou des molécules d'un gaz sous haute ou basse pression est placée entre deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel. Si cette dernière est suffisamment grande, elle provoque l'ionisation du gaz et un flux d'électrons de l'électrode négative vers l'électrode positive.

L'émission est causée par les collisions des électrons accélérés avec les atomes de gaz : les atomes excités par les collisions subissent des désexcitations vers des états de plus basse énergie ; chaque désexcitation est accompagnée de l'émission d'un photon, d'énergie correspondante à la différence énergétique entre l'état excité et l'état final (voir figure II.5).

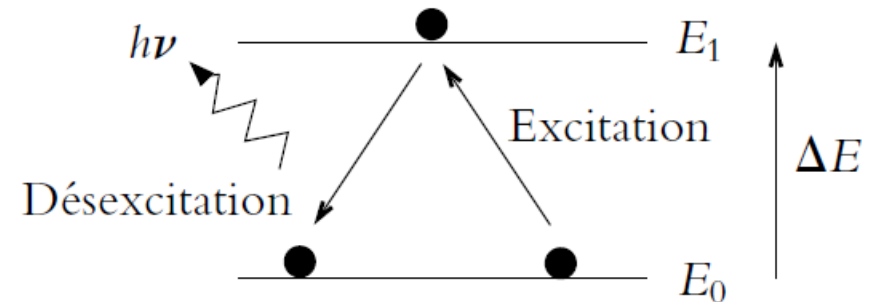


Figure II.5 Principe de l'émission d'une lampe spectrale

II.3 Le spectrogoniomètre :

C'est un instrument optique dédié à la mesure des spectres dans le domaine visible

a- Description du goniomètre :

Un goniomètre est un appareil de précision qui sert à mesurer des angles et donc des déviations de rayons lumineux par un prisme ou un réseau.

Il comprend :

Un plateau horizontal circulaire gradué autour duquel peuvent se déplacer un collimateur muni d'une fente réglable et une lunette pour accueillir la lumière provenant de la source lumineuse. Les rayons issus du collimateur traversent le prisme, placé au centre du plateau. Après dispersion, la réponse spectrale est recueillie par la lunette afocale. Un micromètre peut être utilisé pour mesurer la position des raies (voir figure II.6).

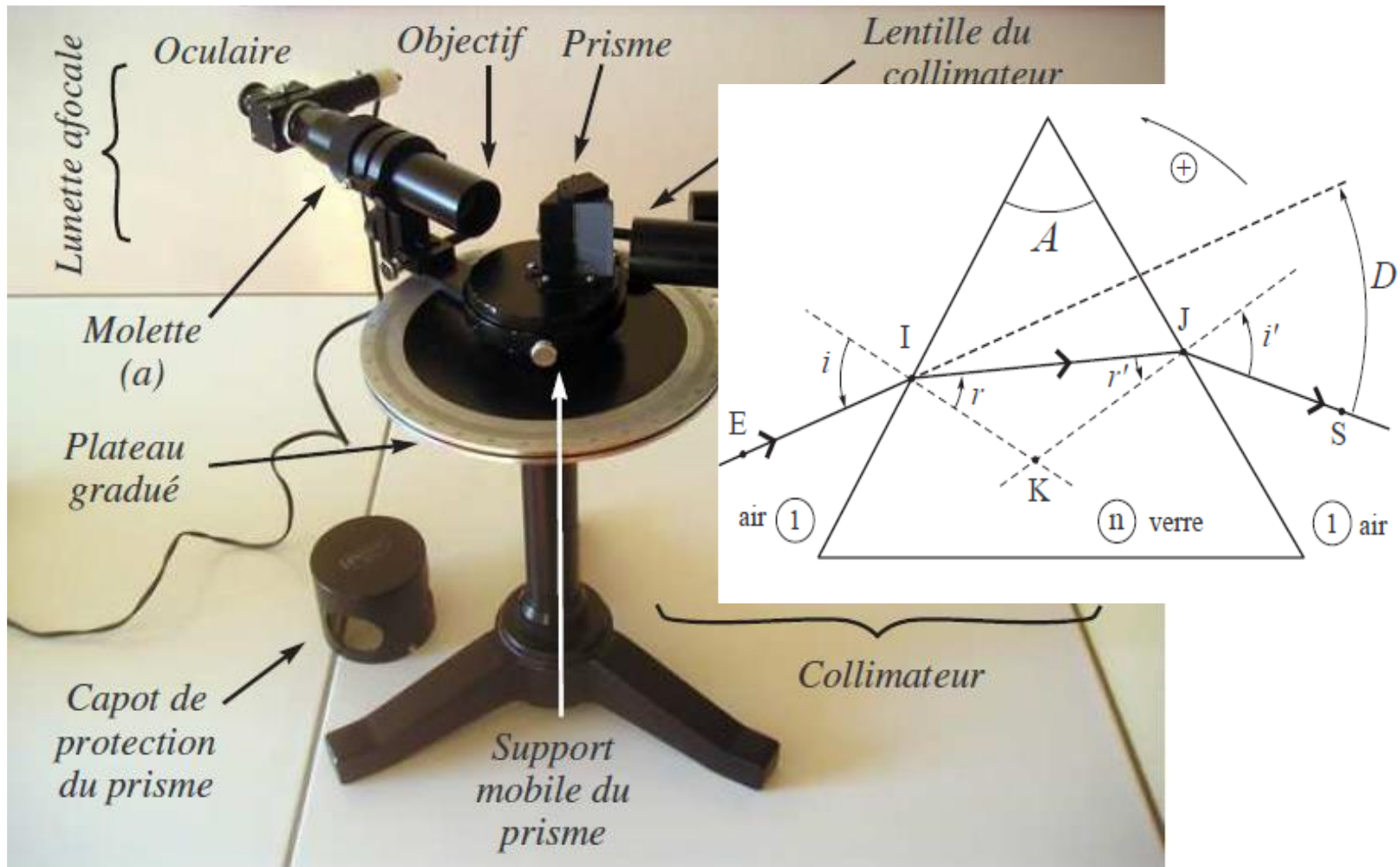


Figure II.6 Description du spectrogoniomètre

b- Les relations du prisme :

Lorsque la lumière d'une lampe spectrale arrive sur un prisme après collimation avec un angle d'incidence i , elle est dispersée avec un angle du faisceau émergent de i' . Les angles r et r' correspondent respectivement aux angles des faisceaux transmis et incident à l'intérieur de prisme (voir figure II.7). Sachant que n est l'indice de réfraction du prisme on peut écrire les lois de Snell-Descartes comme suit :

$$\sin i = n \sin r \quad (\text{II.1})$$

$$\sin i' = n \sin r' \quad (\text{II.2})$$

L'angle du sommet du prisme A peut être relié aux angles de réfraction par des considérations géométriques :

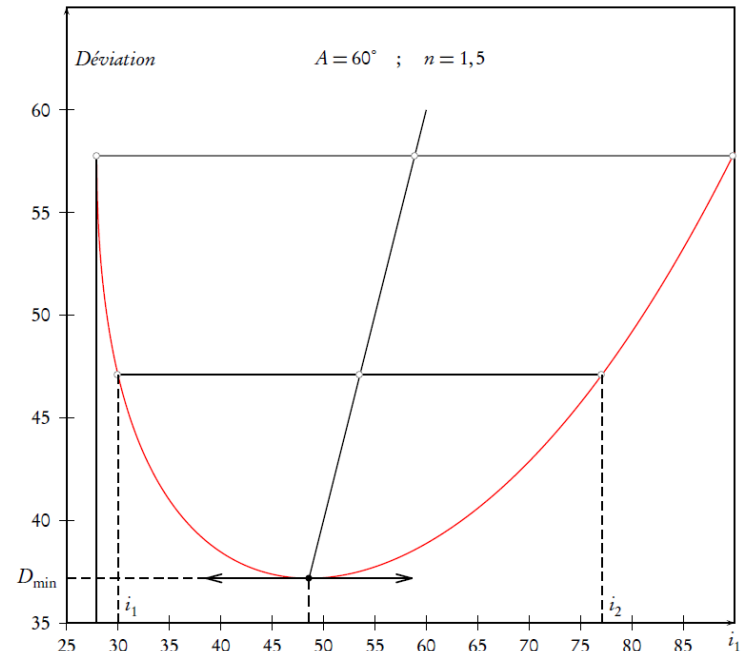
$$A = r + r' \quad (\text{II.3})$$

La déviation D est l'angle entre le rayon incident i et le rayon émergent i' , elle est donnée par :

$$D = i + i' - A \quad (\text{II.4})$$

c- **Condition d'émergence du faisceau** : Il existe une incidence particulière i_0 pour laquelle le rayon émergent quitte le prisme avec un angle $i' = \pi/2$ (faisceau rasant par rapport à la face du prisme).

d- **Le minimum de déviation** : noté D_m , il est observé en pratique quand on déplace le plateau du prisme dans un même sens puis on visualise le spectre derrière l'oculaire, pour une certaine valeur de l'angle d'incidence, on



constate que le spectre change de sens de déplacement, cet angle correspond au minimum de déviation, analytiquement, on obtient cet angle en dérivant l'expression de D en fonction de l'angle d'incidence i :

$$\frac{dD}{di} = 1 - \frac{\cos i \cos r'}{\cos i' \cos r} \quad (II.5)$$

Si on calcule cette dérivée sur l'intervalle : $i \in [i_0, \frac{\pi}{2}]$,

Pour $i=i_0$: $\frac{dD}{di} \rightarrow -\infty$

Pour $i = \frac{\pi}{2}$ $\frac{dD}{di} = 1$

Figure II.8 Variation de l'angle de déviation D en fonction de l'angle d'incidence i

Donc, il existe une valeur de D_{\min} pour laquelle la dérivée :

$$\frac{dD}{di} = 0 \Rightarrow \cos i \cos r' = \cos i' \cos r \quad (II.6)$$

En combinant les lois de Snell-Descartes et les relations trigonométriques on trouve que :

$$\frac{dD}{di} = 0 \Rightarrow i = \pm i' = i_m \quad (II.7)$$

La solution physique qui sera retenue est $i=i_m=i'$, la déviation minimale correspondante est :

$$D_{\min} = 2i_m - A \quad (II.8)$$

Les variations de l'angle de déviation en fonction de l'angle d'incidence sont données sur la figure II.8

En remplaçant dans (II.1), on trouve l'expression de l'indice de réfraction en fonction de l'angle de minimum de déviation :

$$n = \frac{\sin (D_{min}+A)/2}{\sin A/2} \quad (\text{II.9})$$

e- La loi de Cauchy :

Quand le spectre de la lumière d'une lampe est observé à travers l'oculaire du goniomètre, on constate que le minimum de déviation D_{min} dépend de la raie qu'on choisit de suivre, donc on peut établir la dépendance du minimum de déviation D_{min} et par conséquent l'indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde λ .

En écrivant la différentielle de la relation (II.9), on peut alors écrire :

$$2\sin \frac{A}{2} \frac{\partial n}{\partial \lambda} = \cos \frac{D_m+A}{2} \frac{\partial D_m}{\partial \lambda} \quad (\text{II.10})$$

L'expérience a montré qu'en mesurant le minimum de déviation $D_{m,\lambda}$ pour chaque longueur d'onde observée et en calculant l'indice de réfraction n_λ pour chaque longueur d'onde on obtient la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad (\text{II.11})$$

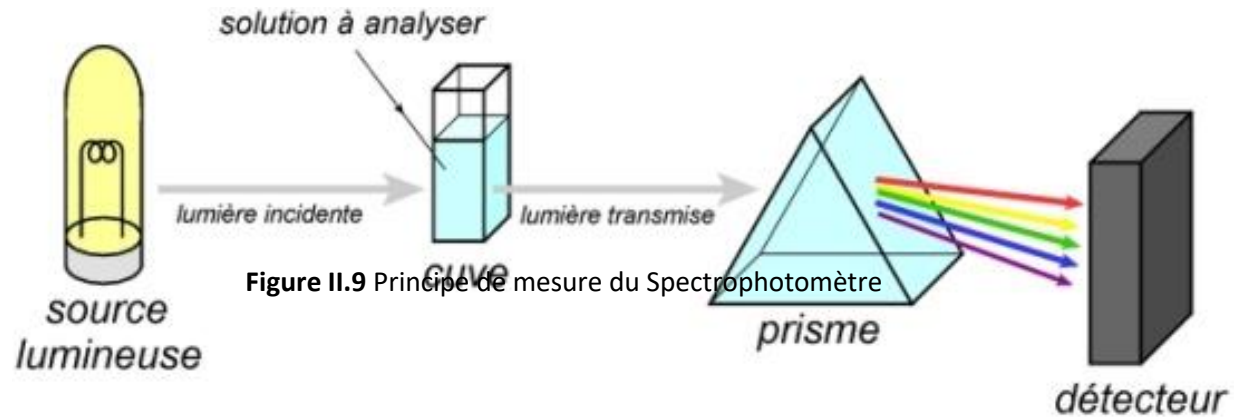
Où a et b sont des constantes dépendantes des caractéristiques du verre du prisme.

II.4 Le spectrophotomètre :

Cet instrument fonctionne dans le domaine de l'ultraviolet et le visible, c'est-à-dire que son capteur détecte les longueurs d'ondes dans le domaine $200-800\text{ nm}$, et la réponse peut être en mode absorption ou en mode transmission. Il permet d'analyser soit des liquides ou des solides. Nous nous intéressons dans ce qui suit au spectrophotomètre qui permet d'analyser les solutions liquides.

Quand on place dans une cuve à faces parallèles et transparentes une solution liquide colorée de faible concentration et on l'éclaire avec une lumière polychromatique d'intensité I_0 , une partie de cette lumière est absorbée par la solution liquide et une autre partie I est transmise.

L'analyse de la lumière transmise fournit des informations sur les concentrations, les propriétés d'absorption des colorants et aussi sur les liaisons à l'échelle moléculaire (voir figure II.9).



a- Niveaux moléculaires et absorption :

Les liaisons interatomiques dans une molécule résultent des interactions des électrons des orbitales intervenants dans la liaison entre les atomes. Ces orbitales atomiques se trouvent ainsi modifiées, par conséquent il y a des états liants σ et π , des états anti-liants σ^* et π^* et des états non liants n apparaissent quand la molécule est formée. Des transitions électroniques peuvent alors s'opérer si les molécules d'une solution solide sont excitées par une lumière incidente (Voir figure II.10).

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

L'électron passe d'un état liant vers un état anti-liant, cette transition nécessite une grande énergie correspondant à des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm , c'est le cas par exemple de la liaison C-H du méthane.

Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Un électron non lié peut passer vers l'état anti-liant σ^* , c'est le cas par exemple de la molécule H_2O , l'énergie nécessaire pour cette transition est inférieure à celle de la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$:

La majorité des bandes d'absorption des molécules organiques sont dues aux excitations n vers π^* et π vers π^* , les énergies correspondantes à ces transitions sont situées dans le domaine des longueurs d'ondes $200\text{-}700 \text{ nm}$.

Le tableau II.1 résume quelques exemples de transitions de molécules avec les longueurs d'ondes correspondantes

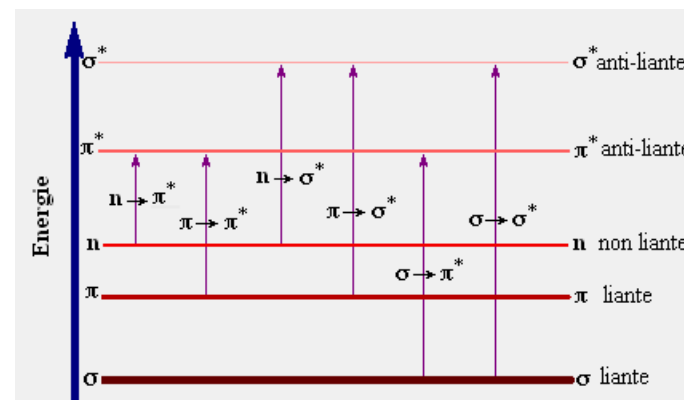


Figure II.10 Transitions des états liants et anti-liants dans une molécule

Tableau II.1 Transitions correspondantes à certaines molécules.

Transition	Longueur d'onde	Exemples
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$< 200 \text{ nm}$	C – C , C – H
$n \rightarrow \sigma^*$	$160 - 260 \text{ nm}$	H_2O , CH_3Cl
$n \rightarrow \pi^*$	$250 - 600 \text{ nm}$	$\text{N} = \text{N}$ $\text{N} = \text{O}$, $\text{C} = \text{N}$, $\text{C} = \text{O}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	$200 - 500 \text{ nm}$	$\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{N}$, $\text{C} = \text{O}$

b- Absorbance et transmittance :

Le spectrophotomètre permet d'analyser le spectre de la lumière transmise I d'une cuve contenant une solution liquide colorée soumise à une intensité lumineuse incidente I_0

La transmittance T est définie comme :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.12})$$

L'absorbance A qui est définie comme la partie de la lumière absorbée par la solution colorée est donnée par :

$$A = -\log T \quad (\text{II.13})$$

Un exemple de spectre de transmittance et d'absorbance d'une solution liquide de Holmium,

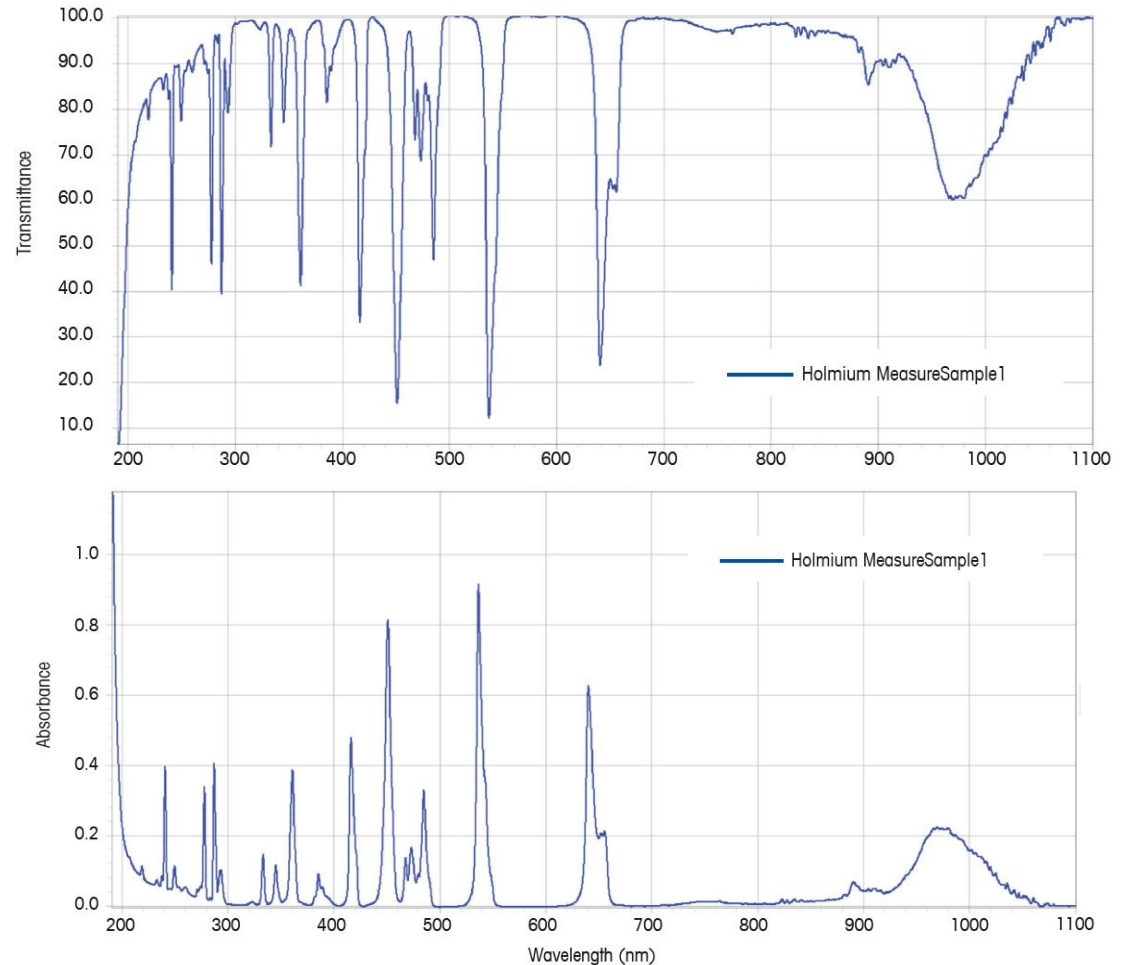


Figure II.11 Absorbance et transmittance du Holmium

élément souvent utilisé pour l'étalonnage des spectrophotomètres est donné sur la figure II.11, les pics observés sur le spectre de l'absorbance correspondent aux longueurs d'ondes absorbées par la solution liquide. L'avantage de cette technique spectroscopique est que la hauteur du pic d'absorbance est directement proportionnelle à la concentration des espèces dans le liquide (voir figure II.12).

c- Lois de Beer-Lambert :

L'expérience montre que pour une solution de faible concentration en substance absorbante, la relation suivante dite loi de Beer-Lambert, est vérifiée:

$$A = C\epsilon d \quad (II.14)$$

Avec

A : L'absorbance est sans unité

C : La concentration de la solution en mol/litre

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire, dépend de la nature de la substance en litre/(mol.cm)

d : La largeur traversée par le flux lumineux à l'intérieur de la solution en cm.
(Voir figure II.13)

Remarque :

La loi de Beer-Lambert est valide uniquement pour les faibles concentrations du soluté, pour des absorbances dans le domaine :

$$0.3 < A < 2.5$$

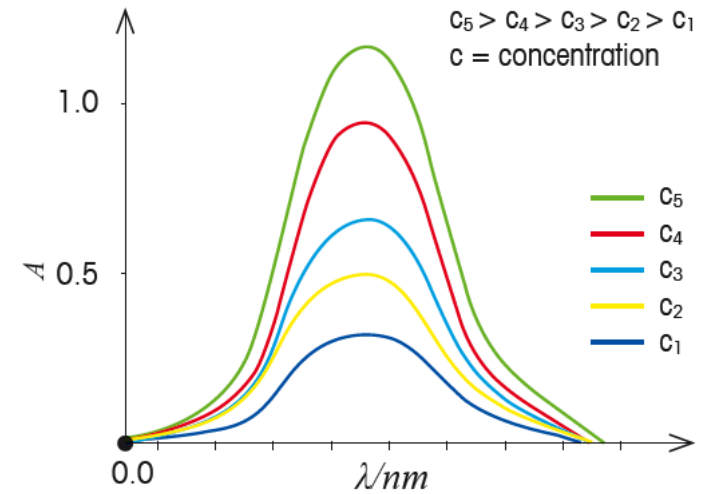


Figure II.12 Variation du pic d'absorbance pour différentes concentrations d'une solution liquide

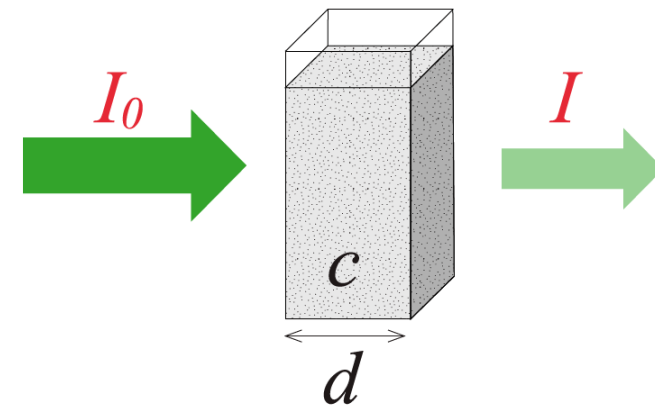


Figure II.13 Lumière incidente et transmise par une cuve contenant une solution liquide colorée

d- Couleurs complémentaires

La couleur d'une solution est donnée par la somme des longueurs d'ondes non absorbées, on parle de couleur complémentaire. La longueur d'onde du maximum d'absorbance donne une idée sur la couleur de la solution colorée (voir figure II.14). Par exemple, si le maximum de l'absorbance est obtenu pour une longueur d'onde dans le rouge alors la couleur de la solution liquide est vert bleuté, le cercle chromatique avec les couleurs complémentaires est donné sur la figure II.15

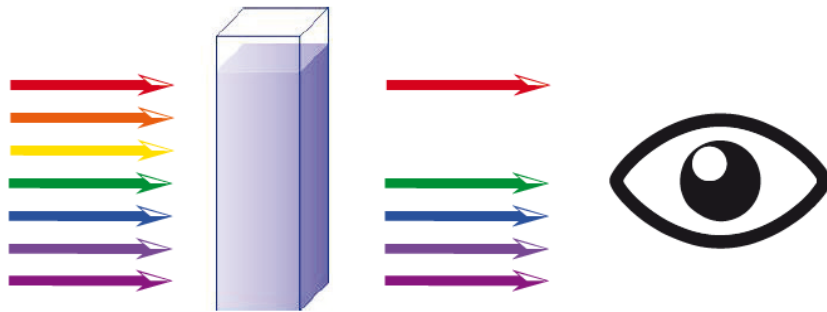


Figure II.14 Une solution bleu violet absorbe essentiellement le jaune et l'orange

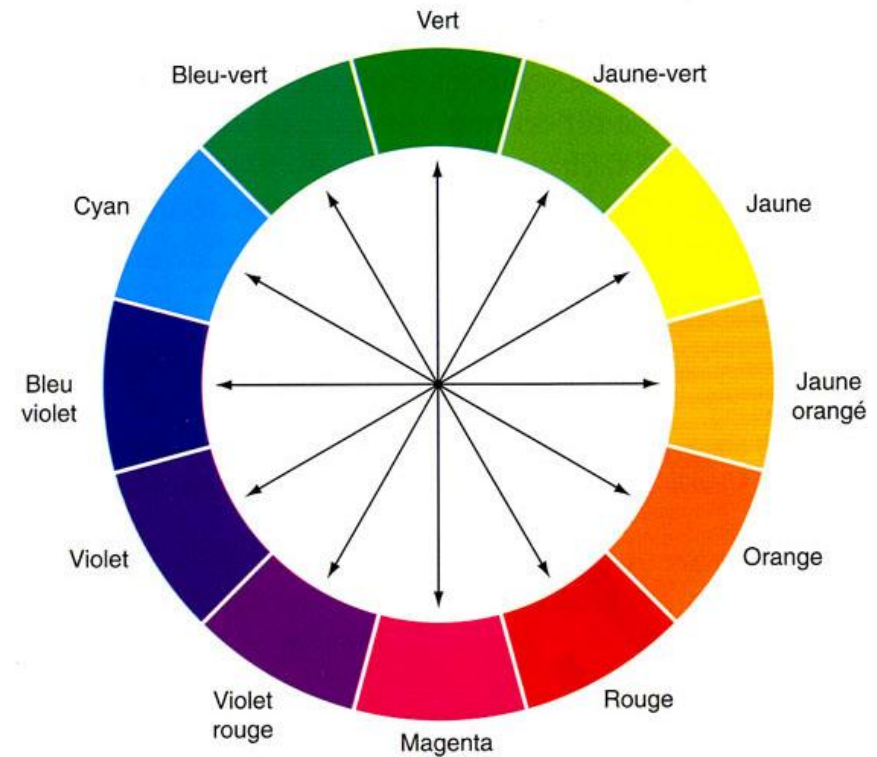


Figure II.15 Spectre et couleurs complémentaires, chaque couleur de la solution colorée li correspond une couleur absorbée

Exercices du chapitre I

Exercice I.1

Complétez le tableau suivant :

Longueur d'onde (m)	Fréquence (s ⁻¹)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Energie (J)	Energie (eV)
4.5×10^{-9}
.....	1.33×10^{15}
.....	3215
.....	7.2×10^{-19}

Exercice I.2

Calculer le nombre de photons par mètre carré et par seconde dans un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 5\,000 \text{ \AA}$ (jaune) et d'intensité $0,1 \text{ watt} \cdot \text{m}^{-2}$ (intensité d'une lampe de bureau).

Exercice I.3

La longueur d'onde d'émission du Sodium est située à 589 nm, quelles sont la fréquence et l'énergie correspondante.

Exercice I.4

Calculer en électronvolt les cinq premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Exercice I.5

On envoie un rayonnement monochromatique de fréquence $9,12 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ sur un atome H déjà excité au niveau $n=2$. L'énergie du rayonnement est-elle suffisante pour arracher l'électron de l'atome H? Calculer la vitesse de l'électron éjecté.

Exercice I.6

Quelle est l'énergie minimale nécessaire pour ioniser un atome d'Hélium ?

Exercice I.7

Le travail d'extraction W_e du potassium solide est 2.5 eV, celui du platine solide est 6,3 eV.

Quelles sont les fréquences minimales des rayonnements qui peuvent donner l'effet photoélectrique avec ces métaux ?

Exercice I.8

L'énergie d'extraction d'un électron d'une plaque de sodium est $W_0=2,118$ eV.

- 1- Calculer la longueur d'onde seuil λ_0 de ce métal.
- 2- On éclaire successivement la plaque par trois radiations de longueur d'onde: $\lambda_1=0,662\mu\text{m}$; $\lambda_2=0,6\mu\text{m}$; $\lambda_3=0,39\mu\text{m}$.
Les 3 radiations permettent-elles l'émission d'électrons par la cathode au sodium? Justifier votre réponse.
- 3- Lorsque la cellule est éclairée par la radiation de longueur d'onde $\lambda=0,39\mu\text{m}$, quelle est la vitesse maximale avec laquelle les électrons quittent la cathode.
- 4- Quelle tension U_0 faut-il appliquer entre l'anode et la cathode pour qu'aucun électron atteigne l'anode.

Exercices du chapitre II

Exercice II.1

Les longueurs d'ondes mesurées et les indices $n(\lambda)$ correspondants obtenus pour la dispersion de la lumière par un prisme sont donnés sur le tableau suivant :

λ (nm)	404.6	435.8	486.1	508.1	546.1	578.0	643.8	706.5
$n(\lambda)$	1.590	1.581	1.572	1.568	1.564	1.561	1.556	1.552

On souhaiterait trouver les coefficients a et b de la loi de Cauchy : $n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2}$

- 1- Quelle courbe faudra-t-il tracer pour trouver a et b
- 2- Tracez cette courbe puis déterminez graphiquement a et b .

Exercice II.2

On analyse une lumière polychromatique par un goniomètre à prisme d'angle $A=45^\circ$, on obtient le tableau suivant pour chaque longueur d'onde l'angle de minimum de déviation et l'indice de réfraction correspondant :

- 1- Quelles sont les couleurs les moins déviées ?
- 2- Tracez $n(\lambda)$ et $D_m(\lambda)$, discutez ces courbes

λ (nm)	D_m (°)	N
425	77.54	2.2914
450	75.65	2.2704
475	74.16	2.2534
500	73.00	2.2399
525	72.04	2.2283
550	71.29	2.2195
575	70.63	2.2116
600	70.08	2.2049
625	69.60	2.1990
650	69.17	2.1937
675	68.8	2.1891

Exercice II.3

On considère un prisme d'angle au sommet de $A=60^\circ$, éclairé par un faisceau parallèle de lumière blanche sous une incidence $i=60^\circ$ par rapport à la normale à la face d'entrée, la lumière émerge avec un angle $\theta(\lambda)$ avec la normale à la face de sortie du prisme

- 1- Schématisez le parcours du faisceau lumineux entre l'air et le prisme.
- 2- Exprimez $\sin\theta$ en fonction de A , i et n

On donne les coefficients de Cauchy : $a= 1.62$ et $b=(102.2 \text{ nm})^2$

- 3- Calculez la valeur de l'indice de réfraction pour la longueur d'onde $\lambda=578 \text{ nm}$ correspondant au doublet jaune du Mercure.
- 4- En déduire l'angle d'émergence ϑ

Un calcul analytique conduit à l'expression de la dispersion angulaire d_a suivante :

$$d_a = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{-2b}{\lambda^3} \frac{\sin A}{\cos\theta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}}$$

- 5- Quel sens physique peut on donner à d_a
- 6- Calculez la valeur numérique de d_a pour $\lambda=578 \text{ nm}$

Exercice II.4

Une solution liquide analysée par un spectrophotomètre donne une transmittance de 50%, quelle est la valeur de l'absorbance

Exercice II.5

Une solution liquide de $5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de soluté est placée dans une cuve de 1.00 cm de côté. La longueur d'onde de 490 nm correspond au maximum d'absorbance de 0.338 . Trouver la valeur du coefficient d'absorption molaire de cette solution. Quelle est la couleur de cette solution liquide (voir le cercle chromatique figure II.15 p. 28)?

Exercice II.6

Complétez le tableau suivant :

Nombre de moles n (mol)	Absorbance A	Transmittance T (%)	Coef. D'absorption ϵ (litre.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Largeur de la cuve d (cm)
1.4×10^{-4}	1120	1.00
.....	0.563	750	1.00
2.56×10^{-4}	0.225	440
1.55×10^{-3}	0.167	5.00
.....	33.3	565	1.00
4.35×10^{-3}	21.2	1550
1.20×10^{-4}	81.3	10.00

Exercice II.7

La transmittance d'une solution est de 85.0% quand la lumière traverse une cuve de 1.00 cm de côté, quelle serait la transmittance si la lumière traverse une cuve de côté égale à 10.00 cm

Exercice II.8

La tartrazine est un colorant alimentaire classé sous le code E102 de formule chimique $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$.

Une solution de tartrazine de concentration $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/litre, analysée par un spectrophotomètre donne une absorbance maximale de $A = 1.15$ correspondant à une longueur d'onde de 425 nm, la largeur de la cuve est de 0.5 cm.

- 1- Quelle est la couleur de la tartrazine.
- 2- Calculer le coefficient molaire d'absorption de cette solution.

Exercice II.9

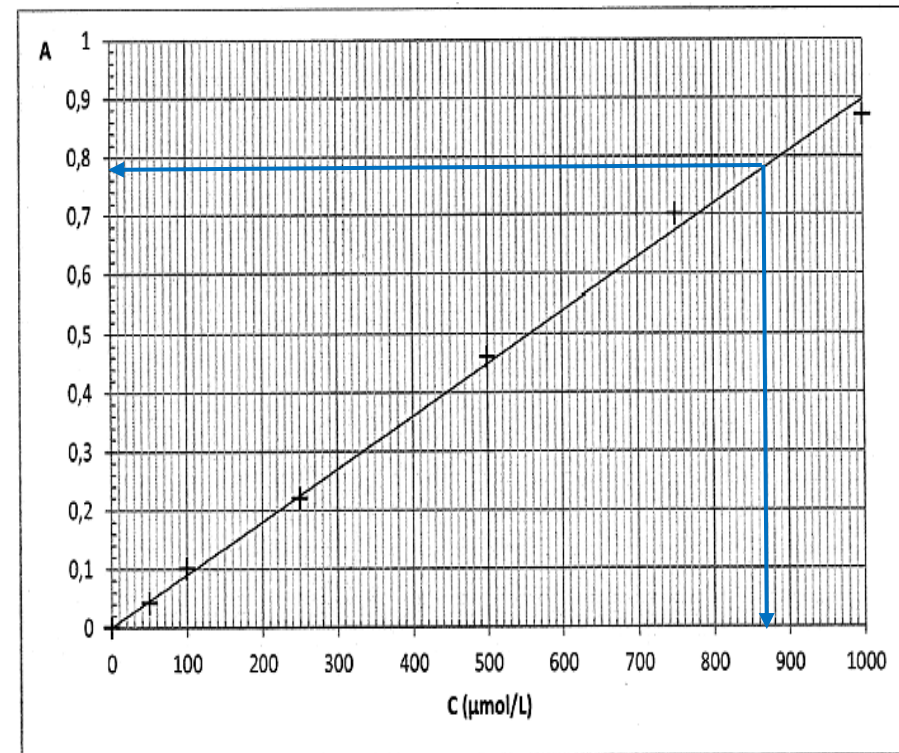
Une solution de Bleu Patenté de concentration $c = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, analysée par un spectrophotomètre donne une absorbance maximale de $A = 1.478$ correspondant à une longueur d'onde de 630 nm, la largeur de la cuve est de 0.5 cm

Calculer le coefficient molaire d'absorption de cette solution

Exercice pratique II.1

On se propose de déterminer le coefficient d'absorption ϵ d'une solution d'iode.

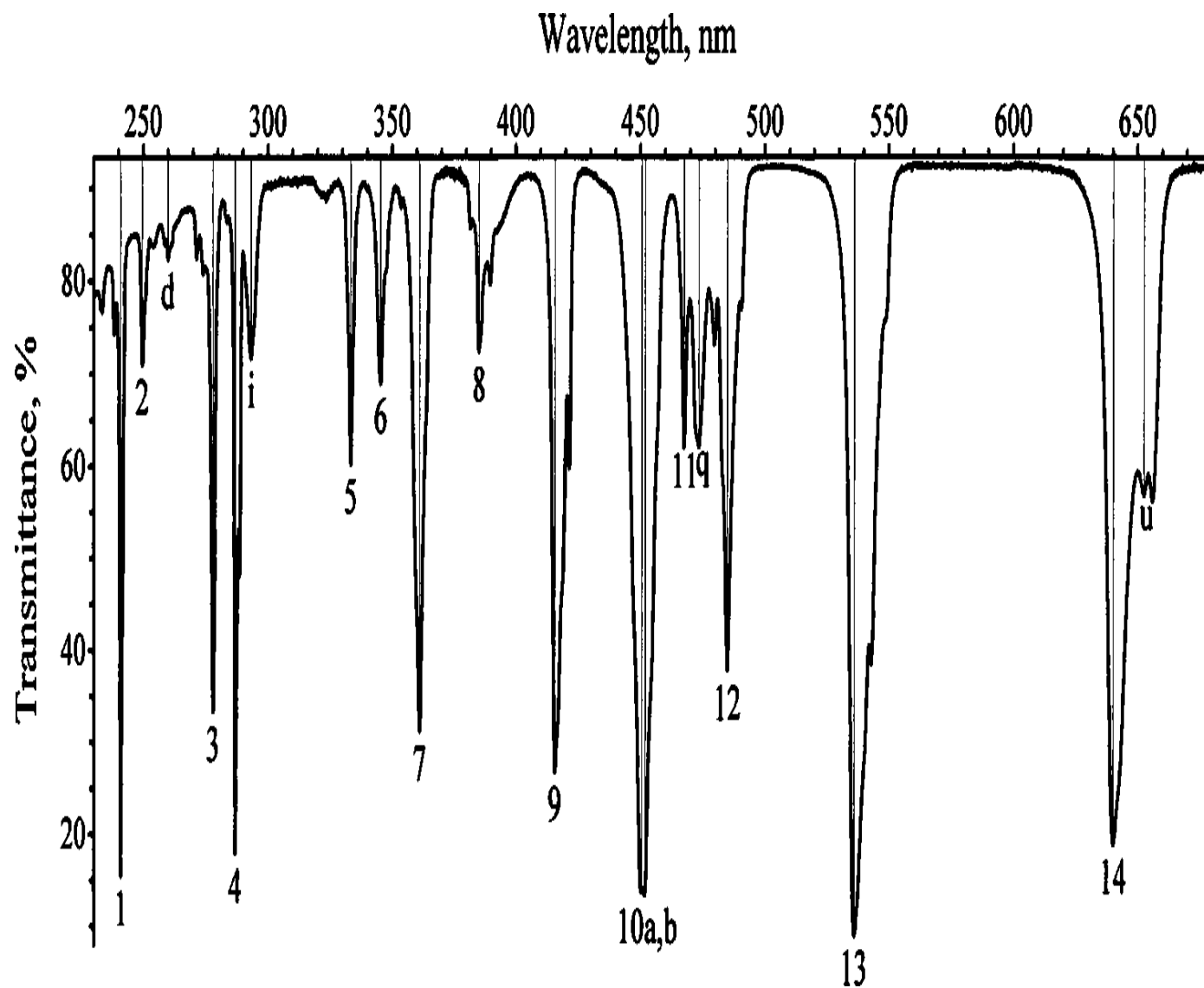
- 1- Quel dispositif permet d'effectuer une telle mesure (l'instrument abordé en TP).
- 2- Décrire en détail le Protocole de la mesure.
- 3- Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses limitations.
- 4- On donne les résultats de mesure de l'absorbance A en fonction de la composition en Iode pour une série de solutions diluées, calculer le coefficient d'absorption molaire de l'Iode.
- 5- Quelles sont les compositions qui donnent des coefficients d'absorption de : 0.2 , 0.4 et 0.6 à partir de la courbe puis en utilisant le résultat du coefficient d'absorption obtenu précédemment.
- 6- Identifier les sources d'incertitudes puis estimez cette incertitude sur la composition.



Exercice pratique II.2

On donne ci-après la courbe de la transmittance en fonction de la longueur d'onde d'une solution diluée d'oxyde de Holmium.

Dans un tableau donnez selon l'indexation des minimas de transmittance de la courbe, les longueurs d'ondes absorbées et les absorbances A correspondantes



Travaux pratiques

TP 1 Détermination des constantes de Rydberg et de Planck à partir de spectres d'émissions

1- Objectifs du TP

- Etalonnage du spectroscopie par une lampe à mercure.
- Détermination des constantes de Rydberg et de Planck en utilisant une lampe à Hydrogène et Hélium

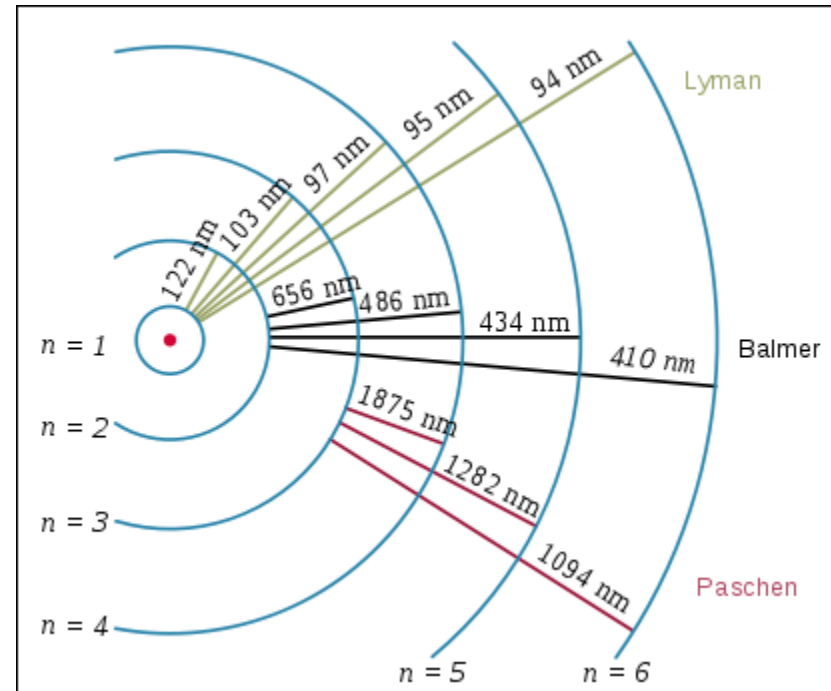
2- Développement théorique

Lorsqu'un atome est excité en lui fournissant de l'énergie (dans le cas des lampes à gaz, une décharge électrique), il émet de la lumière. L'analyse de cette lumière à l'aide d'un système dispersif comme le spectroscopie permet de remonter au spectre d'émission dans le visible de la lampe à Hydrogène. Ces raies spectrales correspondent à des transitions quantifiées entre les niveaux d'énergies électroniques. La longueur d'onde correspondante à l'énergie de transition d'un niveau n vers un niveau d'énergie n' s'écrit :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Avec $R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$ est la constante de Rydberg

et $n=2$ et $n'=1, 2, 3, \dots$ pour la série de Balmer



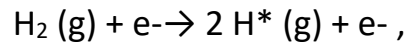
3- Description du montage

- *Lampe à décharge*

Il s'agit d'un tube en verre rempli d'un gaz à basse pression. À l'intérieur de l'ampoule, aux extrémités, il y a deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel. Si cette dernière est suffisamment grande, elle provoque l'ionisation du gaz et un flux d'électrons de l'électrode négative à l'électrode positive.

L'émission est causée par les collisions des électrons accélérés avec les atomes de gaz : les atomes excités par les collisions subissent des désexcitations vers des états de plus basse énergie ; chaque désexcitation est accompagnée de l'émission d'un photon, d'énergie correspondant à la différence énergétique entre l'état excité et l'état final.

Dans le cas de la lampe à H₂ (dihydrogène ou hydrogène moléculaire), les atomes d'hydrogène excités (H*) sont produits par la réaction de dissociation suivante :



qui se produit à l'intérieur de la lampe. H₂, n'ayant aucun spectre d'émission dans le visible ne produit aucune interférence. (L'énergie de liaison de H₂ est de 4.5 eV ce qui correspond à une longueur d'onde dans le domaine de l'UV).

- **Le Spectroscope**

Il se compose d'un collimateur à fente réglable qui éclaire un prisme à vision directe constitué de trois prismes accolés tête-bêche dont les indices de réfractions et les angles sont combinés de tel sorte que le rayon correspondant à la longueur d'onde moyenne du spectre visible ($\lambda = 550 \text{ nm}$) ne soit pas dévié. Un oculaire muni d'une règle graduée sert à observer et mesurer la position des raies spectrales.

4- Questions :

- 1- Retrouvez la relation qui donne la longueur d'onde λ en fonction de la constante de Rydberg R_H .
- 2- Dessinez un schéma du montage expérimental.

On se propose d'étalonner le spectroscope à l'aide d'une lampe à Mercure qu'on positionne près de la fente puis on identifie les différentes raies d'émission du Hg. On éclaire la lunette d'observation avec une lampe blanche, une échelle du micromètre apparaît. On positionne la raie rouge intense du Hg à la graduation $d=2$ de l'échelle du micromètre.

- 3- En se référant aux tableaux en annexe 2 des longueurs d'ondes des différentes lampes spectrales, complétez le tableau suivant en mesurant les positions d de toutes les raies du Mercure.

λ (nm)	690,7									
d	2									

- 4- Tracez la courbe $d=f(\lambda)$

Sans toucher à la position du micromètre gradué on remplace la lampe à mercure par une lampe à hydrogène.

- 5- Identifiez les raies de l'hydrogène et leurs positions puis en référant à la courbe d'étalonnage de Hg en déduire les longueurs d'ondes correspondantes.

couleur				
d				
λ (nm)				

- 6- Calculez à partir des résultats du tableau de la question 5 la constante de Rydberg R_H puis de Planck h pour les raies rouge ($n'=3$) et violette ($n'=5$).

7- Effectuez un calcul d'incertitudes sur le calcul de R_H et h puis comparez aux valeurs théoriques connues de ces constantes.

On remplace la lampe d'hydrogène par la lampe d'hélium.

8- Complétez le tableau en se basant toujours sur la courbe d'étalonnage Hg

couleur						
d						
λ (nm)						

9- Calculez la constante de Rydberg pour le spectre d'Hélium, que pouvez-vous conclure.

10- Justifiez le choix de la lampe à Mercure pour l'étalonnage.

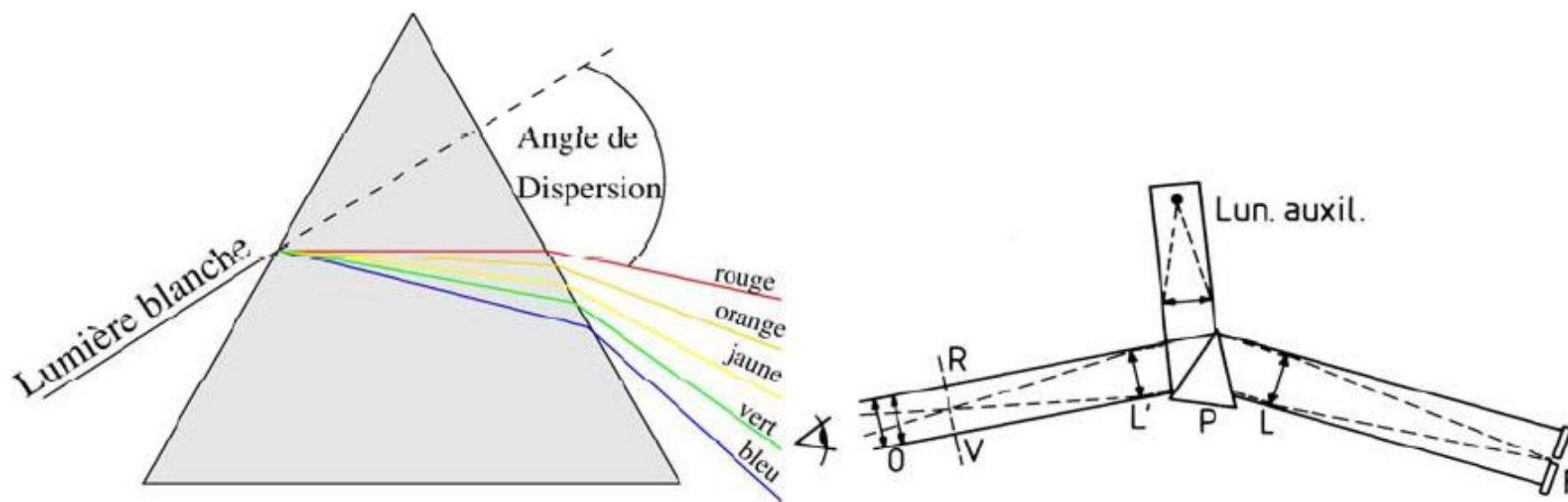
TP 2 Spectres d'émissions des lampes spectrales par un spectrogoniomètre à prisme

1- Objectifs du TP

Identifiez les spectres d'émissions des différentes lampes spectrales : Na, Hg, Cd, ...

2- Développements Théorique

Le prisme est un élément qui disperse la lumière visible, placé sur un spectrogoniomètre dont la fente est éclairée par une source, il peut nous donner la signature spectrale d'une lampe donnée.



Questions

- 1- Dessinez et décrivez les différentes parties d'un spectrogoniomètre.
- 2- Développez les formules du prisme et expliquez ce qu'on mesure avec le spectrogoniomètre.
- 3- Identifiez les lampes utilisées dans chacun des cinq spectrogoniometres, en se référant aux spectres donnés en annexes

N° spectrogoniomètre	1	2	3	4	5
Lampe

- 4- Quels sont les paramètres qui permettent cette identification.

TP 3 Utilisation du spectrophotomètre SPID - HR

1- Objectifs du TP

Visualisation de spectres d'émission de lampes.

Mesure du coefficient d'absorption de solutions colorées de méthylène et de Tartrazine.

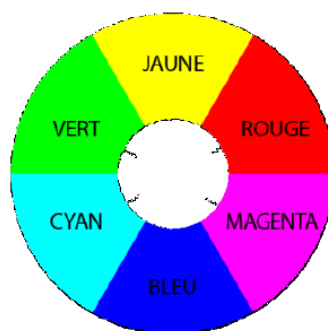
2- Théorie

La spectrophotométrie est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement.

Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée.

Si une substance absorbe dans le domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), alors elle est colorée. Éclairée par de la lumière blanche, elle prendra la couleur des radiations qui parviennent à traverser, couleurs complémentaires des couleurs absorbées.

On peut utiliser le cercle chromatique qui permet de visualiser rapidement quelles sont les couleurs complémentaires.



violet : 400 nm-430 nm ;
bleu : 430 nm-520 nm ;
vert : 520 nm-565 nm ;
jaune : 565 nm-590 nm ;
orange : 590 nm-625 nm ;
rouge : 625 nm-800 nm.

Par exemple une solution d'iode I_2 absorbe principalement les rayonnements de longueur d'onde entre 450 et 500 nm (bleu-violet) : la solution est alors jaune-orangée (couleurs complémentaires des rayonnements absorbés, situées en face dans le cercle chromatique).

Les colorants qu'ils soient utilisés dans le domaine pharmaceutique ou dans le domaine alimentaire, peuvent présenter des risques toxicologiques sur la santé si leur dosage autorisé n'est pas respecté.

L'union Européenne fixe, pour tous les colorants alimentaires, des valeurs de doses journalières admissibles (DJA). La DJA (en anglais : Acceptable Daily Intake ou ADI) représente la quantité d'une substance qu'un individu peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour la santé. Elle est habituellement exprimée en *mg* de substance par *kg* de poids corporel.

Parmi ces colorants on trouve le bleu de Méthylène de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, il entre dans la composition de l'alcool chirurgical et les collyres.

La tartrazine, ce colorant jaune de formule chimique $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ est classé dans la liste des additifs alimentaires sous le code E102, il est largement utilisé dans notre pays pour avoir la coloration jaune des aliments.

La loi de Beer-Lambert :

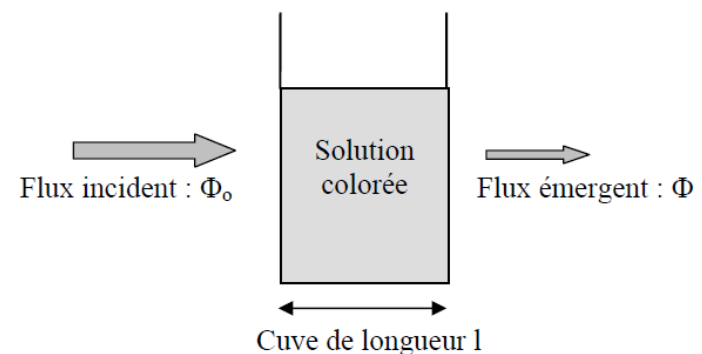
Quand une solution colorée est éclairée par un flux incident ϕ_0 , elle absorbe une partie de cette lumière représentée par l'absorbance A donnée. La quantité du flux transmise ϕ est représentée par la transmittance T .

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} 100$$

$$A = \log_{10} \frac{\phi_0}{\phi} = -\log T$$

L'expérience montre que pour une solution de faible concentration en substance absorbante, la relation suivante dite loi de Beer-Lambert, est vérifiée: $A = c\epsilon l$

Avec :

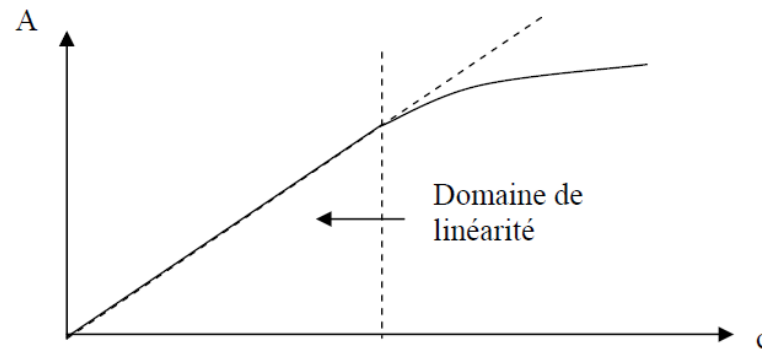


A : L'absorbance est sans unité

C : La concentration de la solution en *mol/litre*

ϵ : Coefficient d'absorption molaire, dépend de la nature de la substance en *litre / (mol.cm)*

l : Largeur traversée par le flux lumineux à l'intérieur de la solution en *cm*.



Domaine de validité de la loi de Beer-Lambert

3- Description du montage :

SPID HR est un spectromètre didactique travaillant dans le domaine du visible et capable d'analyser un signal en temps réel. Ce spectromètre est tout particulièrement adapté à des expériences et applications dans le cadre de :

- L'analyse de spectres d'émission, continus ou constitués de raies.
- L'analyse de spectres d'absorption, et de leur évolution dans le temps.
- Les applications de détection, ou de mesure photométriques.

Performances

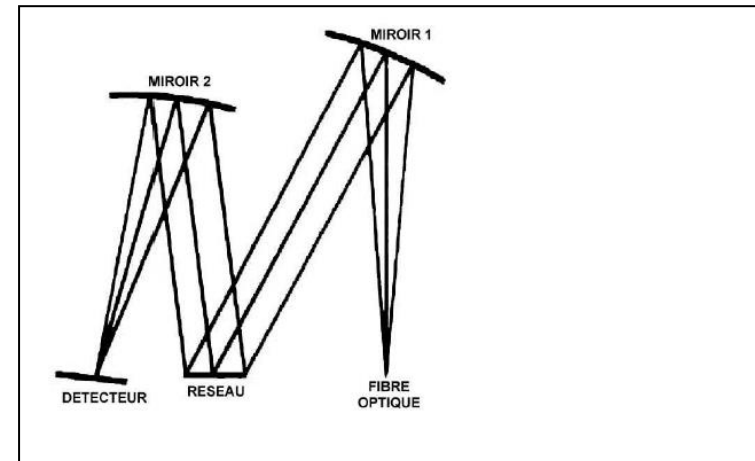
· Plage spectrale 380 - 820 nm (les plages spectrales de chaque instrument sont précisées dans la fiche de suivi)

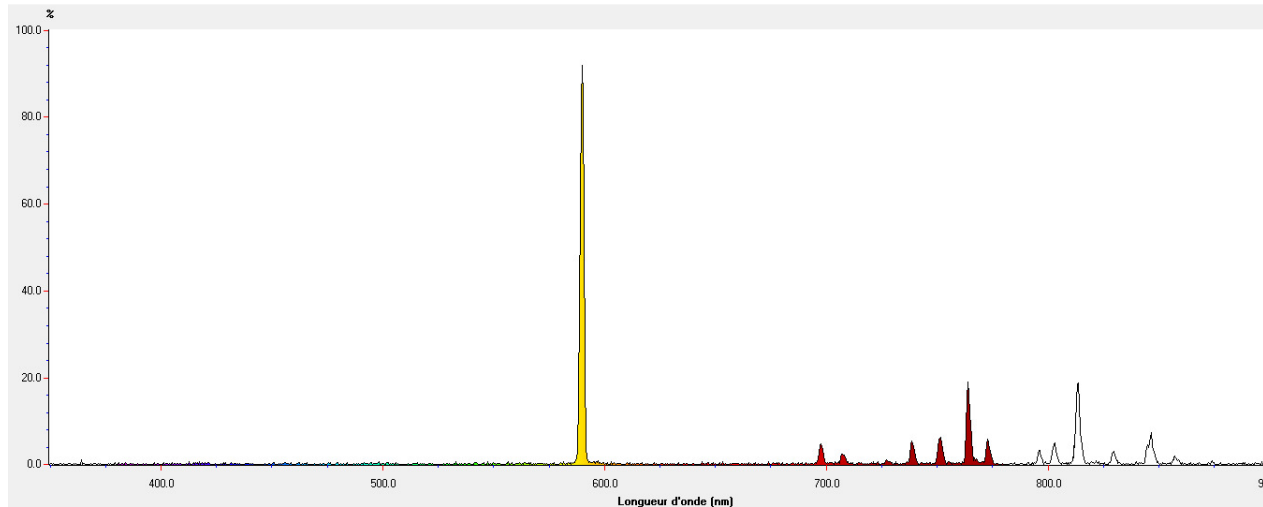
- Précision de mesure en longueur d'onde : 0,5 nm
- Résolution en longueur d'onde : 1,5 nm
- Transmission : de 0 à 100 %, résolution 0,1%
- Absorption : de 0 à 100%, résolution 0,1%
- Lampe Quartz halogène 12V - 20W
- Montage optique Czerny Turner
- Détecteur CCD linéaire silicium

Le montage utilisé est du type Czerny Turner.

Il comprend, hors la source quasi-punctuelle (fibre optique) et le détecteur CCD, 2 miroirs et un réseau.

- Fibre optique : gradient d'indice multimode, diamètre de coeur : 62,5 μm , diamètre de gaine : 125 μm , ouverture numérique : 0,23 (demi angle d'acceptance/ d'émission : 14,5°).
- Miroirs : concave sphérique, focale 100 mm, diamètre 50 mm.
- Réseau blazé à 500 nm, 600 traits / mm, taille : 30 mm x 30 mm.
- Détecteur CCD : 2048 pixels sur 28,7 mm, taille d'un pixel : 14 μm x 200 μm .





*Exemple d'un spectre d'émission d'une lampe de Sodium obtenu avec
le spectrophotomètre SPID-HR*

4- Manipulation :

- 1- Placez l'entrée de la fibre optique devant une lampe LED et une lampe à gaz. Visualiser le signal réponse en transmission, discutez les deux spectres.
- 2- Branchez le module d'absorption afin de mesurer l'absorbance.
- 3- Remplir trois quart d'une cuve avec de l'eau distillée, puis placez la sur le porte cuve, enregistrez le signal en mode transmittance cette cuve d'eau distillée sera prise comme référence.
- 4- Prendre trois concentrations différentes du bleu de Méthylène de formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$ tout les solutés de colorants son dissous dans l'eau distillée.
On procède d'abord par soustraire la réponse du solvant qui est l'eau distillée dans notre cas puis on mesure l'absorbance A des trois concentrations :

Bleu de Méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S$			
C(mg/l)	0.01	0.02	0.03
C(mol/l)			
A			
Couleur absorbée			

- 5- Tracez A(C) et vérifiez si les trois concentrations sont situées dans le domaine linéaire
- 6- En déduire la valeur du coefficient d'absorption ϵ du bleu de Méthylène.
- 7- Prendre trois concentrations différentes de jaune de Tartrazine de formule chimique : $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ tout les solutés de colorants son dissous dans l'eau distillée. On procède d'abord par soustraire la réponse du solvant qui est l'eau distillée dans notre cas puis on mesure l'absorbance A des trois concentrations :

Jaune de Tartrazine $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$			
C(mg/l)	0.01	0.02	0.03
C(mol/l)			
A			
Couleur absorbée			

- 8- Tracez A(C) et vérifiez si les trois concentrations sont situées dans le domaine linéaire
- 9- En déduire la valeur du coefficient d'absorption ϵ du jaune de tartrazine.
- 10- Conclusion

Projets Travaux pratiques

A réaliser intégralement par l'étudiant (protocole +compte rendu).

Thème 1 : Réalisation d'un spectroscope.

Thème 2 : Mélange de colorants alimentaires et analyse avec le spectrophotomètre.

Thème 3 : Etude comparative de lumière émise par des lampes LED et des lampes fluo-compact avec le spectrophotomètre.

Annexes

Annexe 1 Couleur et domaines de longueurs d'ondes dans le visible

Couleur	Domaine	λ central
Violet pur	395,0-416,9	405,9
Bleu violet	416,9-459,7	438,3
Bleu	459,7-486,7	473,2
Bleu cyané	486,7-505,3	496,0
Vert bleu	505,3-511,2	508,2
Vert franc	511,2-542,9	527,1
Jaune verdâtre	542,9-578,4	560,6
Jaune	578,4-583,1	580,8
Jaune orangé	583,1-592,6	587,9
Orangé	592,6-601,8	597,2
Rouge orangé	601,8-639,8	620,8
Rouge	639,8-760,3	700,0

Annexe 2 Spectres atomiques de lampes

CADMIUM (Cd)

446,7	480,0	508,6	643,8
bleu	bleu	vert	rouge

MERCURE (Hg)

404,7	407,8	435,8	491,6	496,0	546,1	577,0	579,1	623,4	690,7
doublet bleu		violet	indigo	vert bleu	vert	doublet jaune		orange	rouge

SODIUM (Na)

497,9	498,3	568,3	568,8	589,0	589,6	615,4	616,1
doublet vert		doublet jaune vert		doublet jaune		doublet orange	

Hg-Cd

404.7	408	435.8	468	472	480	508.6	546.1	577	579.1	643.8
Violet		Indigo	bleu	Cyan	Vert			jaune	rouge	

Spectres d'étalonnage

	COULEUR	INTENSITE	λ [Å]
<u>HELIUM</u>	rouge	faible	7065
	rouge	forte	6678
	jaune	très forte	5876
	vert-clair	faible	5058
	vert-clair	forte	5016
	vert	moyenne	4922
	bleu	moyenne	4713
	violet	forte	4471
	violet	très très faible	4437
	violet	moyenne	4388
	violet	faible	4121
	violet	faible	4026

	COULEUR	INTENSITE	λ [Å]
<u>MERCURE</u>	rouge	faible	6073
	jaune	forte	5790
	jaune	forte	5770
	jaune-vert	forte	5461
	bleu-vert	faible	4916
	bleu-violet	forte	4358
	violet	forte	4078
	violet	forte	4047
<u>NEON</u>	rouge	forte	6402
	rouge	forte	6163
	rouge	forte	6143
	orange	forte	6074
	orange	forte	6030
	orange	forte	5975
	orange	forte	5965
	jaune	forte	5944
	jaune	forte	5872
	jaune	très forte	5852
	vert	moyenne	5401
	vert	moyenne	5341
	bleu	moyenne	4712

Solutions des exercices

Fiche 1 Interaction onde matière

Exercice I.1

Longueur d'onde (m)	Fréquence (s ⁻¹)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Energie (J)	Energie (eV)
4.5×10^{-9}	6.67×10^{16}	1.4×10^7	$441,5 \times 10^{-19}$	275,97125
2.25×10^{-7}	1.33×10^{15}	2.79×10^5	$8,8 \times 10^{-19}$	5,50288
1.95×10^{-5}	1.54×10^{13}	3215	$0,1 \times 10^{-19}$	0,06372
2.75×10^{-7}	1.09×10^{15}	2.28×10^5	$7,2 \times 10^{-19}$	4,50988

Exercice I.2

$$N = 2.52 \times 10^{17} \text{ photon/ s.m}^2$$

Exercice I.3

$$\nu = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.10 \text{ eV}$$

Exercice I.4 $E = -hcR_H Z^2 \frac{1}{n^2}$

n	E (J)	E(eV)
1	$-2,17938 \times 10^{-18}$	-13,6211
2	$-5,44846 \times 10^{-19}$	-3,40529
3	$-2,42154 \times 10^{-19}$	-1,51346
4	$-1,36211 \times 10^{-19}$	-0,851322
5	$-8,71753 \times 10^{-20}$	-0,544846

Exercice I.5

$$E_{ph}=3.77 \text{ eV}$$

L'énergie nécessaire pour faire passer m'électron du niveau $n=2 \rightarrow \infty$ est de $E_2=3,405 \text{ eV}$

Comme $E_{ph} > E_2$ donc l'électron est libéré avec une énergie cinétique :

$$E_c = E_{ph} - E_2 = \frac{1}{2}mv^2$$

La vitesse de l'électron est alors de : $v= 3.58 \times 10^5 \text{ m/s}$

Exercice I.6

$$E=54.4 \text{ eV}$$

Exercice I.7

$$E_{\min}=W_0=h \nu_m$$

$$\text{Pour le platine : } \nu_m = 6.04 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Pour le potassium : } \nu_m = 15.22 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Exercice I.8

1-

$$\lambda = \frac{hc}{W_0}$$

$$\lambda_0 = 0.586 \mu\text{m}$$

2-

Pour qu'il y ai émission, il faut que $\lambda \leq \lambda_0$, donc seule la longueur d'onde λ_3 permet l'émission d'électrons.

3-

$$E_3=W_e + E_c$$

$$v = 6.11 \times 10^5 \text{ m/s}$$

4-

$$W_e = h \frac{c}{\lambda_0} = eU_0$$

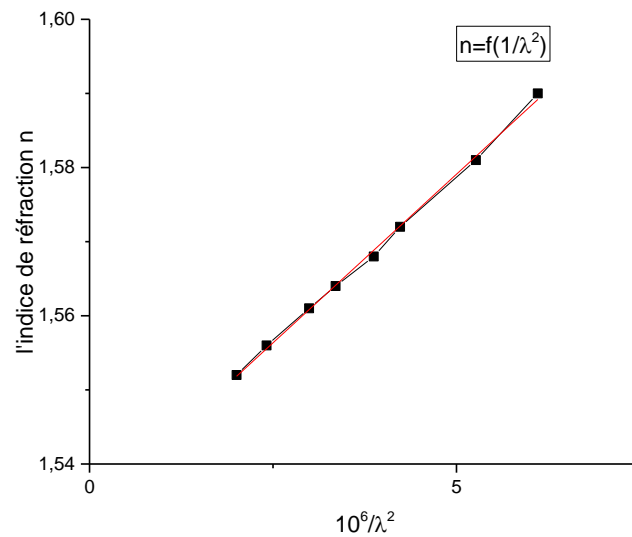
$$U_0 = 2.118 \text{ Volt}$$

Corrigé Fiche 2 Spectroscopie à prisme et spectrophotométrie

Exercice II.1

1- Il faudra tracer la courbe $n = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$

2-



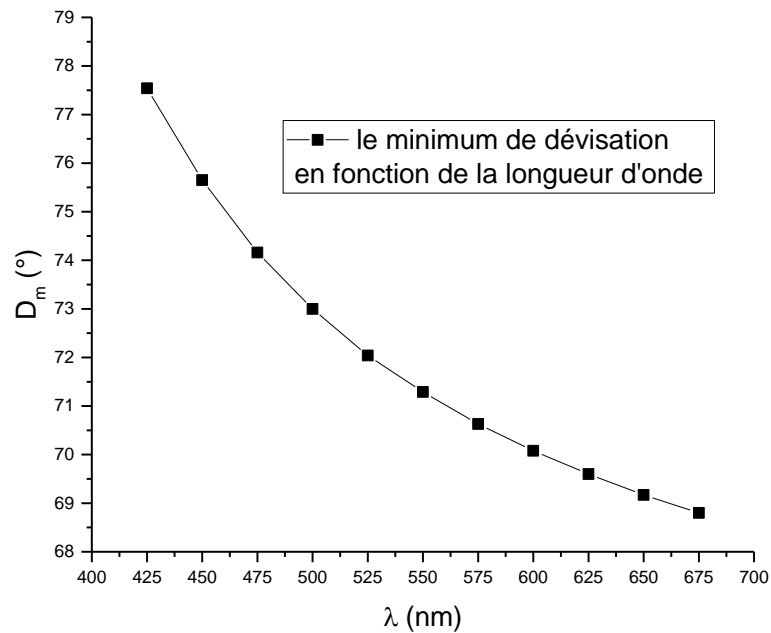
$$a = 1.533$$

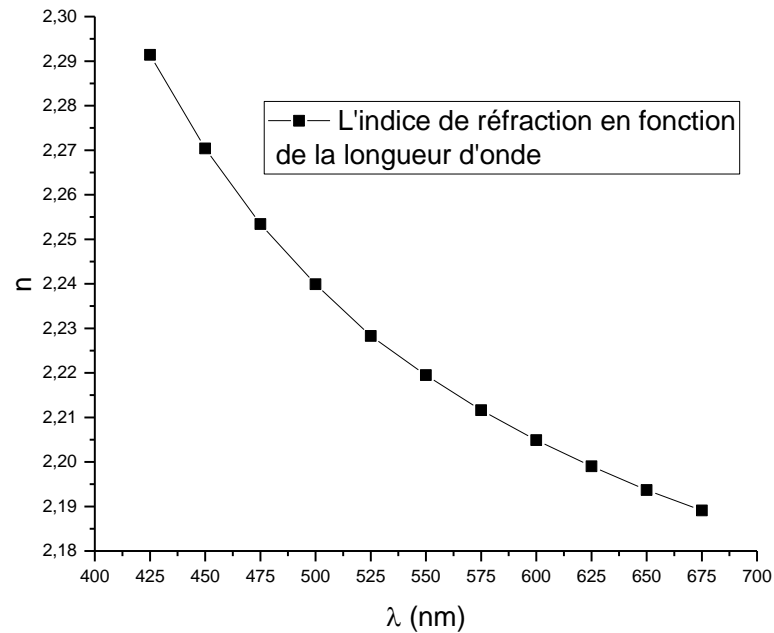
$$b = 9.1 \times 10^3 \mu\text{m}^2$$

$$n(\lambda) = 1.533 + \frac{9.1 \times 10^3}{\lambda^2}$$

Exercice II.2

- 1- Les couleurs les moins déviés sont le rouge
- 2-



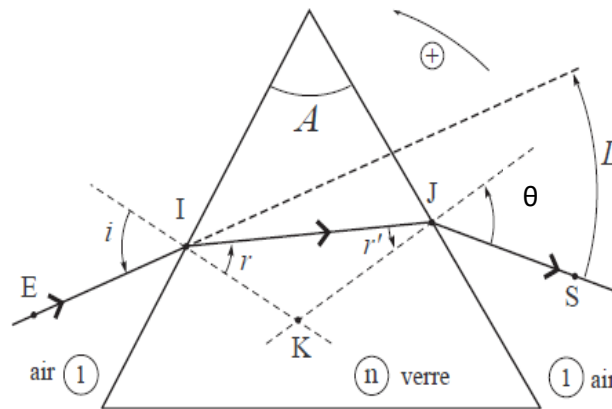


$$n = \frac{\sin (D_{min} + A)/2}{\sin A/2}$$

L'indice de réfraction varie en $1/\lambda^2$, ceci est bien vérifié sur la courbe $n(\lambda)$. Pour le minimum de déviation vaie alors en $\arcsin(1/\lambda^2)$

Exercice II.3

1-



2-

$$\sin\theta = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \cos A \sin i$$

3-

$$n = 1.65$$

4-

$$\vartheta = 51.56^\circ$$

5- La dispersion angulaire exprime que les longueurs d'onde dispersées par le prisme ne sont pas déviées de la même manière.

$$6- d_a = -10.1^\circ/\mu\text{m}$$

Exercice II.4

$$A = 0.301$$

Exercice II.5

$$\epsilon = \frac{A}{dC} = 676 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

La solution est de couleur bleue, la couleur absorbée par cette solution est l'orange-jaune

Exercice II.6

Nombre de moles n (mol)	Absorbance A	Transmittance T (%)	Coef. D'absorption ϵ ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Largeur de lz cuve d (cm)
1.4×10^{-4}	0.157	69.66	1120	1.00
7.51×10^{-4}	0.563	27.35	750	1.00
2.56×10^{-4}	0.225	59.56	440	2
1.55×10^{-3}	0.167	68.08	21	5.00
8.44×10^{-4}	0.477	33.3	565	1.00
4.35×10^{-3}	0.673	21.2	1550	0.1
1.20×10^{-4}	0.090	81.3	75	10.00

Exercice II.7

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\log T_1}{\log T_2}$$

$T_2 = 20\%$

Exercice II.8

1- La couleur correspondante se trouve dans le bleu donc la couleur de la tartrazine est jaune

2-

$$\varepsilon = 23000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Exercice II.9

$$\varepsilon = 98533 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Références bibliographiques :

- Physique tout en 1, 2^{ème} édition, Marie-Noëlle Sanz, Dunod 2008.
- Chimie Physique, P. W. Atkins et J. D. Paula, de boeck 2004.
- Principes de Chimie, une approche moléculaire – Nivaldo Tro, Pearson, 2015
- Environmental Pollution Monitoring, Modeling and Control, Chapter 5, Ramesh K. Sharma, Studium Press LLC, U.S.A, 2017.
- UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications, Cosimo A. De Caro, 2015, <https://www.researchgate.net/publication/321017142>,
- Modern Analytic Chemistry, chapter 10, David Harvey, Mc Graw-Hill, 2000