

MP 11 : Emission et absorption de la lumière

Nicolas Chaix & Pierre Adroguer

5 décembre 2015

En Tp de Chimie :

Briiice: Monsieur c'est quoi la courbe d'évolution du pH pour un dosage acide fort base forte ?

Ph-man (sans hésitation) : C'est linéaire !

Briiice: Euh, linéaire vous êtes sûre ?

Ph-man (les yeux écarquillés) : Oui Oui c'est linéaire!

D'après une histoire vraie

Commentaires :

- Si vous vérifiez la loi de Planck, il faut la vérifier pour plusieurs températures.
- Les expériences sur le laser et sur la largeur des raies sont qualitatives : à éviter.
- Ne pas mettre d'unités dans régressi est bien vu, car celui-ci se permet souvent de les changer créant des désastres sur les résultats.
- Les deux aspects du titre doivent être présentés.
- L'émission du corps noir n'est pas uniquement de l'émission spontanée.
- L'utilisation des spectromètres récent nécessite la connaissance de leur fonctionnement.

Bibliographie :

- Sextant d'optique
- Duffait d'optique
- Handbook (ϵ tabulé)
- JFLM 1

1 - Expérience d'intro : 5 min

- QI + Fente + lentille de collimation + PVD : éclairer une fente, faire son image avec une lentille achromatique sur un écran puis intercaler le PVD juste après la lentille. On montre que la lampe émet un spectre continu, et qu'augmenter la puissance fournie à la lampe décale le spectre. On ajoute une cuve remplie de KMNO_4 et on montre qu'une partie du spectre est absorbée.
- Remplacer la lampe par une lampe spectrale au mercure, puis montrer que le KMNO_4 absorbe une partie du rayonnement, enfin on montre que le papier blanc absorbe dans l'UV et réémet (fluorescence), laissant apparaître une raie violette supplémentaire sur l'écran.
- Remarque sur le PVD :
 - o On peut contrôler avec la fente la résolution et la luminosité.
 - o Attention la dispersion n'est pas linéaire.

2 - Emission : Mesure de la constante de Rydberg : 10 min

- Duffait p 134 / Sextant p 229

Expérience :

- Lampe spectrale au Deutérium : fibre optique collée à la lampe reliée à Speed Hr 2000 - Spectral Suite (PC 09). Ordinateur relié au proje.
- On observe la série de Balmer, contenant 4 raies dans le visible. On commence par mettre un temps d'intégration très faible (100 ms) de sorte à ne pas saturer le détecteur et de juger la pertinence des raies

observées. Les 3 premières se distinguent clairement, la dernière ne se voit pas au début. On distingue les raies pertinentes des autres en supposant que la distribution des états suit la distribution de Maxwell Boltzmann ce qui annule quelques raies.

- Une des raies garde la même intensité lorsqu'on déplace la fibre, elle est probablement due à un pixel mort. On montre le fichier regressi contenant les 3 premières raies visibles.
- La théorie indique qu'il existe une quatrième raie à $\lambda=410$ nm. C'est une petite longueur d'onde. Elle correspond donc à une transition d'un état excité de haute énergie vers l'état $n=2$. L'état de haute énergie est donc très peu peuplé et l'intensité de cette raie sera très faible. Pour la distinguer, on augmente le temps d'intégration du détecteur (1 sec) pour observer des signaux de faible intensité, et on moyenne sur un grand nombre de mesures (20), pour s'affranchir du bruit. La raie à 410 nm apparaît, on voit aussi une autre raie apparaître à droite de celle à 434 nm. Celle-ci n'est pas en accord avec la distribution de Maxwell Boltzmann, on ne la considère donc pas.

*on trace $1/\lambda = a * (\frac{1}{4} - 1/n^2)$, le fit nous donne la constante de Rydberg.*

$Ry(\text{théorique}) = 1,0967758 \text{ E}07 \text{ m}^{-1}$ (Duffait). On transite donc des états 3,4,5,6 vers l'état 2. Les niveaux d'énergie les plus bas correspondent aux états les plus peuplés donc les longueurs d'ondes les plus grandes. Les longueurs d'onde des raies sont données par Sextant p 4.

Commentaires :

- Les lampes à H sont des lampes à Deutérium : plus lourd, il diffuse moins vite à travers les parois de la lampe, les niveaux d'énergie sont déplacés d'un facteur 1/4000, pas détectable au spectro.
- La constante de Rydberg correspond à une énergie d'ionisation de l'atome exprimée dans des unités de spectroscopistes.

3 - Absorption : Loi de Beer-Lambert : 10 min

- JFLM 1

1ère partie : influence de la concentration

- Lampe QI + cuve + fibre optique + Ulysse + Spid-HR + PC 11
- On met Spid-HR en mode absorbance. Le blanc est fait avec le solvant (eau distillée) puis on intercale une solution concentrée pour déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption. Toutes les mesures seront ensuite faites à cette longueur d'onde (525 nm)
- Constatation importante pour la suite : la longueur d'onde du maximum d'absorption est indépendante de la concentration de la solution.
- On intercale nos solutions plus ou moins concentrées de KMnO_4 (de 10^{-3} à 10^{-5} Mol/L)
- On trace sur l'ami regressi l'absorbance en fonction de la concentration et on détermine le coefficient d'extinction molaire.
- ϵ dépend de T P λ , fixés dans cette expérience.
- **$\epsilon(\lambda=525\text{nm}, T=293\text{K}, P=1\text{bar})_{\text{théorique}} = 2,25 \text{ E}05 \text{ L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (Handbook)**
- On constate que la dépendance est linéaire en la concentration. L'intensité en sortie de cuve est proportionnelle au nombre de photons absorbés. L'équation régissant l'intensité lumineuse de sortie est donc exponentielle et son logarithme sera linéaire. On constate aussi le palier de saturation du détecteur lorsque la solution est trop concentrée.
- Les photorécepteurs (photodiodes) absorbent les photons donnant lieu à un courant mesuré donnant accès à l'intensité reçue.

2ème partie : influence de la longueur de la cuve

- Le nombre de photons absorbés dépend aussi de la longueur de la cuve. En effet plus le chemin est long, plus les photons ont des chances élevées de rencontrer des molécules absorbantes. On va donc vérifier la dépendance de la longueur de la cuve.

- Lampe QI + miroir à 45° dans le but d'éclairer verticalement une éprouvette graduée que l'on va remplir progressivement d'une solution d'une concentration quelconque (ici 10^{-4} M).
- On constate de la même manière la dépendance linéaire en la longueur de la cuve de l'absorbance.
- On peut donc conclure que la loi de Beer-Lambert est rigoureusement valable pour un faisceau incident parallèle, afin que chaque photon ait le même trajet.
- Cette mesure est moins précise car l'incertitude sur la lecture de volume dans cette expérience est plus importante que celle sur les concentrations de la première expérience.

Remarque : L'absorbance d'un gaz est définie par rapport à sa pression partielle.

4 - Emission et absorption : Fluorescence : 12 min

- On commence par diluer un peu (vraiment pas beaucoup !) de rhodamine 6G dans une petite cuve. La solution est de couleur orange. On en déduit qu'une partie de la lumière blanche est absorbée (à priori du vert).
- On mesure $\lambda_{\max, \text{abs}}$ comparé à $\lambda_{\max, \text{abs}, \text{th}, \text{éthanol}} = 530$ nm. On va donc éclairer la solution uniquement dans cette zone. On prend donc laser vert à $\lambda = 532$ nm.
- Explication importante : l'émission du laser est directive, anisotrope, on met donc le spectro dans l'axe du faisceau éclairant pour obtenir l'absorbance de la solution car les photons sont ôtés du faisceau lorsqu'ils sont absorbés. L'émission par fluorescence est anisotrope, les photons quittent donc le faisceau : on met le spectro perpendiculairement au faisceau pour accéder au spectre d'émission.
- L'intensité d'émission dépend fortement de la température. La raison de cette dépendance à la température est que l'augmentation de celle-ci provoque la croissance de la fréquence de collision entre les molécules. Ce phénomène augmente la probabilité des transitions d'énergies plus basses donc associées à des longueurs d'ondes plus élevées.
- On peut mesurer la longueur d'onde d'émission fluorescente qui dépend de la concentration ainsi que de la température.
- $\lambda_{\max, \text{émission}, \text{th}, \text{éthanol}, \text{dilution infinie}} = 555$ nm

5 - Conclusion : 3 min

Ouverture sur le laser, émission stimulée, détermination de la composition des étoiles,

6 - Remarques et commentaires sur ce montage

Le montage possède très peu d'expériences quantitatives. Je vais donc vous lister tout ce qui a été tenté les dernières années et donner mon avis dessus.

Vérification de la loi de Stefan / Loi de Wien 1^{ère} méthode : Swagg mais en fait non.

A mes yeux c'est ce qu'il manque plus au montage, car on aurait pu avoir une expérience quantitative sur le corps noir. L'idée est de mesurer la température d'un corps (filament) de deux manières différentes. D'une part en supposant la loi de Wien et en mesurant λ_{\max} au spectro, d'autre part en supposant la loi de Stefan ($P=\sigma T^4$) et la conversion totale de l'énergie électrique ($P=U*I$) en énergie lumineuse. J'ai donc réalisé ces expériences avec une lampe halogène (petites ampoules dans la réserve de composants). Ces ampoules sont très puissantes, et tiennent jusqu'à des courants de 8 10 Ampères avec une tension du même ordre de grandeur. On peut donc atteindre de très hautes températures (afin d'avoir le λ_{\max} dans le visible, et donc détectable au spectro, car sinon il serait dans l'IR et on ne le verrait pas : lampe à incandescence). Problème : cela ne marche pas du tout : L'expression de T(Wien) en fonction de T(Stefan) qui devrait être linéaire (où le coefficient directeur dépendrait d'une combinaison des constantes de Stefan et Wien) est totalement affine avec une énorme ordonnée à l'origine. Le problème venant probablement du spectro qui n'arrive pas à distinguer le λ_{\max} malgré l'optimisation du temps d'intégration et du moyennage. Bref, on vous tiendra au courant si on trouve la solution à ce problème. Plus d'infos sur le rapport 2011/2012.

Vérification de la loi de Stefan / Loi de Wien 2^{ème} méthode : utilisation du pyromètre optique.

Pour ceux qui ne connaissent pas cette curiosité historique, il s'agit d'un capteur très relou à étalonner qui convertit l'énergie lumineuse en une valeur de la température d'un corps, utilisant la loi de Stefan. L'expérience qui voulait être réalisée (proposée plusieurs fois les années précédentes) consistait à vérifier la loi de Stefan avec le pyromètre. Force est de constater que cette expérience se mord la queue et ne paraît pas du tout pertinente (confirmé par Aude et Maître Fariztar). D'autre part ça a foiré pour bon nombre des personnes qui l'ont tenté. Donc on vous déconseille. Plus d'infos sur le rapport 2011/2012.

Emission et absorption du sodium : utilisation du four au sodium (P1.16 : résonance optique).

Cette expérience consiste à mettre en évidence les raies d'absorption du sodium en éclairant le four au sodium avec une lampe au sodium (absorption) puis avec une lampe au mercure (rien du tout). Expérience qualitative qui peut être montrée en intro si vous le voulez (mais peu de contenu physique contrairement à mon super PVD). Plus d'infos sur le rapport 2008/2009.

Emission stimulée : Utilisation du laser transparent de la collection.

L'objectif de cette manip est de caractériser le laser He-Ne donc en visualisant le spectre du laser sur Ulysse. Aucune mesure quantitative n'est possible, on voit de jolies raies sur lesquelles on ne peut rien mesurer (par exemple concernant la largeur des raies le laser est tellement cohérent que les raies sont bien trop fines pour être mesurées. C'est caca. Plus d'infos sur le rapport 2009/2010.

Cohérence temporelle d'une source lumineuse : l'expérience potentiellement cool mais pas sûre (divise la communauté scientifique).

A l'aide d'un Michel en lames d'air on récupère le profil de la raie verte du mercure (isolée à l'aide d'un filtre interférentiel). On chariote Michel dans la zone où se trouvent les interférences. La zone les contenant les interférences à une taille de 2 fois la longueur de cohérence. Or la longueur de cohérence est reliée à l'élargissement d'une raie. Problème : La valeur obtenue n'est qu'un ordre de grandeur car l'expression est calculée pour un profil rectangulaire. Donc expérience pas vraiment quantitative avec laquelle il faut rajouter un Michel en préparation (prend du temps) donc pas forcément rentable. *Plus d'infos sur le rapport 2009/2010 et 2008/2009.*

7 – Détails techniques sur le montage

Les spectros.

Comme vous pouvez le constater ce montage utilise beaucoup les spectro Ulysse (Old School énorme) et Speed Hr 2000 (récent petit). Certains ordis font tourner l'un d'autre l'autre, j'ai pris le 11 pour Ulysse et le 9 pour speed HR. Ulysse est moins précis mais à l'avantage d'avoir un mode absorbance très pratique pour Beer-Lambert car avec Speed Hr (Spectral Suite), c'est la misère pour importer sur un même fichier regressi (à moins que je sois un golbute dites-moi si vous y arrivez facilement) le blanc (Io) puis le spectre d'absorption (I) pour exprimer le log et avoir l'absorbance. De plus on gagne du temps. La réponse des spectro est assez plate on peut la supposer totalement plate dans la plage 400 800, avant et après c'est limité par les capteurs et la bande passante de la fibre optique. La précision de lecture d'une longueur d'onde est donnée par la taille d'un pixel. La précision sur l'intensité mesurée n'est pas connue mais on peut dire que c'est précis à 1nm. Ces remarques sur le spectro étaient en grande partie déjà sur le poly de Guillaume (plein de petits commentaires sur ses manip = cool) mais vous ne penserez pas forcément à sortir le sien lorsque vous préparerez ce montage.

Les lampes spectrales.

Description dans les premières pages du Duffait. Il faut savoir que le gaz présent est du Deutérium diffuse moins vite à travers la paroi de la lampe, les niveaux d'énergie sont un peu déplacés vers les grandes longueurs d'onde mais variations de 1/4000). Ces lampes contiennent donc l'atome à l'état gazeux. Une grande tension entre la cathode et l'anode (500V au début) permet aux atomes de gaz d'arracher des électrons à la cathode, ceux-ci sont expulsés à très grande vitesse (due à la forte tension au début), et entrent en collision avec les atomes pour les faire transiter dans des états excités. Lorsqu'ils se désexcitent ils émettent un rayonnement (4 raies dans le visible pour l'Hydrogène, appelées raies de Balmer). Une bobine dans le circuit ouvert contenant les électrodes permet de faire ensuite chuter la tension à une tension d'équilibre (10V). Il existe des lampes haute pression ((profil lorentzien dû au temps de vie fini des états excités à cause des collisions) et des lampes basse pression (dont le profil est plutôt gaussien dû à l'élargissement par effet doppler).

Un peu de place pour écrire ou faire des dessins