MP11 – Emission absorption de la lumière

31 mai 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

↗ *100 manipulations de chimie générale et analytique*, **J.** → Beer Lambert

Mespelde, **J. Randon**¹

↗ *Fruchart*²

→ Rhodamine + Rydberg

Prérequis

➤ prérequis

Expériences

☞ Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Emission : mesure de la constante de Rydberg avec les raies de l'hydrogène	2
2	Absorption : Loi de Beer Lambert avec une solution de bleu de Patenté (sirop de menthe)	2
3	Absorption et fluorescence de la rhodamine	2
	Encore une fois, Pacary et Faure dans les inspirations.	

Intro

Deux phénomènes liés.

1 Emission : mesure de la constante de Rydberg avec les raies de l'hydrogène

Montage : On utilise une lentille pour condenser la lumière sur la fibre optique. On veut récupérer le max de lumière pour minimiser le bruit ambiant. Pour le temps d'intégration, on a mis 700 ms, le max avant saturation (toujours compromis entre meilleure lisibilité et capacité de l'appareil, ici du spectro). Avec l'Ocean Optics 2000 on peut résoudre le doublet du Deuterium (**Bof ça dépend des moments...** L'incertitude a été prise comme la largeur à mi hauteur (je pense qu'il faut diviser par un facteur à mon avis).

Exploitation On mesure plusieurs longueurs d'ondes en fonction de leur indice m connu. Le tableau du Fruchart P 355 est bien fait !

Remarque : Avec l'Ocean Optics, on rentre les coeff sur le boîtier, donc pas besoin d'étalonner. On peut éventuellement vérifier avec une lampe à vapeur de mercure.

Résultats : On trouve une valeur de $R_y = 4.95 \pm 0.10 m^{-1}$. On rentre pas dans la valeur théorique, probablement la lampe qui s'est refroidie ?

2 Absorption : Loi de Beer Lambert avec une solution de bleu de Patenté (sirop de menthe)

Attention cette manip est délicate, il faut être bien précautionneux ! 🚫 Dans le sirop de menthe, il y a pas seulement du bleu de Patenté mais il y a aussi le jaune de Tartrazine.

Le meilleur à faire dans cette manip selon moi est de : 1) Faire un spectre du sirop de menthe et ainsi justifier qu'on se place au max d'absorption pour le bleu de Patenté. **On a essayé de faire ça "à la main" en mode on envoie dans la cuve pour faire le blanc, on envoie dans la cuve avec du bleu mais ça marche pas trop, on trouve une longueur d'onde max à 555 nm donc bof. Mais cependant avec QI+cuve+PVD c'est pas mal et on voit bien qu'on absorbe le complémentaire du bleu, c'est à dire le orange..**

2) On fait une droite d'étalonnage en préparation pour différentes longueurs d'onde et en live on fait pour le sirop de menthe. Ainsi on peut déduire le coeff d'absorption molaire et dire qu'on vérifie la loi. **Attention à prendre une solution de concentration connue de bleu de patenté. De plus, il faut diluer pas mal pour aller dans des concentrations massiques de l'ordre du mg/L.** On peut comparer avec la valeur tabulée, **Pour nous ça a pas trop marché...** On peut aussi remonter à la concentration dans le sirop et dire qu'on est en dessous de la norme, comme le fait Corentin il faudrait 3L de sirop !

Remarque Nous on connaissait pas la concentration de la solution initiale, c'est moche, du coup on a pris 10% sur l'incertitude de la concentration, bon on a un peu de mal à la justifier.

Remarque La mesure du sirop de menthe marchait pas mal cependant, on trouve qqch d'assez proche.

3 Absorption et fluorescence de la rhodamine

Pour la rhodamine il faut prendre en absorption le spectromètre ocean optics HR2000, après avoir rentrée les coefficients il faut prendre un temps d'intégration entre 0 et 1000 ms. Ne pas oublier de diluer le produit pour avoir un beau spectre. Suivre le Fruchart.

Choix de la concentration : En pratique, il faut se mettre assez concentré pour pouvoir voir au mieux le spectre de fluorescence, mais pas trop concentré sinon on a une dépendance en la concentration sur la longueur d'onde de fluorescence.

Résultats : Ça a fait un peu n'imp pour l'absorption. Mais pour la fluorescence ça marchait (on a repris ce qu'on avait fait en préparation).

Conclusion : application en biologie, OGM, fluophore tracking,

Passage : Rémi

Remarques

Clément :

- A mon avis, le plan est bon mais les manip doivent être davantage exploitées. Sur la première : commenter la calibration du spectro (en l'occurrence il est déjà calibré), dire pq on a choisit ces raies là, pq celle ci en live, comment on trouve l'incertitude précisément (ok ça c'était fait), en fait ce qui manque c'est l'isotope deutérium, c'est dommage.
- Pour la loi de Beer Lambert, il faut absolument connaitre la concentration de la solution mère. Il y a le sulfate de cuivre ou le permanganate si jamais on trouve pas une bonne solution mère.
- Pour la Rhodamine, il faut être précis sur comment on a fait le spectre d'absorption : on a fait le spectre avec le solvant seul et avec solvant + rhodamine et on a soustrait les deux.
- Pour le pic d'émission, il faut être délicat et bien aligner l'entrée du spectro et la cuve (notamment le rayon laser).

Questions

- Tu as parlé de raies parasites pour la lampe à hydrogene? Deutérium, atomes d'oxygene (air ambiant). SI on collait la lampe à la fibre? Ok mais on perd en intensité. Rôle du verre? Dispersion dans le verre? Type de lampe? Condensée. Elargissement Doppler dominant.
- Expliquer comment on est remonté à la constante de Rydberg. Modélisation linéaire. Incertitude de quel type? Type A pour la régression, B pour chaque point. Comment minimiser l'incertitude? Compromis entre luminosité max et hors de la saturation.
- Pour calibrer la lampe, raison à prendre mercure? Facile de réalisation et raie distinctes. **Attention il y a aussi un doublet au mercure**
- Autre dépendance que longueur d'onde pour le coeff d'extinction molaire? Intensité?
- Autre façon d'étalonner la solution mère? Titrage? (?)
- Pourquoi avoir refait le blanc avant le sirop? Pas vraiment obligé, en soi ça aurait plus rigoureux de pas le faire, en toute rigueur il aurait fallu prendre la même cuve à chaque mesure.
- Pourquoi la lampe QI est continue? Tout corps chauffé émet un spectre continu (loi de Stefan si corps noir), juste pour la lampe à hydrogène c'est pas dans le visible.
- Incertitude ici? Type A car c'est sur la pente.
- Laser dans fluorescence? Pourquoi? On veut exciter à une longueur d'onde précise. Comment on a placé l'entrée du spectro? On veut minimiser l'influence du laser donc on se met orthogonalement au faisceau.
- Question sur les mécanismes de fluorescence, comment ça marche?
- **Manip surprise** : Mise en évidence battements entre deux diapasons différents. On essaie de voir l'écart en fréquence "à la main" sur l'oscillo. Ensuite on fait l'acquisition de la somme, on mesure fréquence lente et rapide. Si l'écart est trop petit il faut faire une détection synchrone... Maintenant on désaccorde un diapason, trouver la nouvelle fréquence.

Questions

Pourquoi avoir abordé l'ordre : absorption, émission et fluorescence, arguments pédagogique? C'est

Que veut dire régler le temps d'intégration? On veut un grand temps d'intégration pour lisser le bruit, diminuer le rapport signal sur bruit. Mais pas trop grand pour ne pas saturer le capteur.

C'est quoi le filtrage dans le logiciel?

Dire explicitement ce que c'est de faire le blanc au lieu de dire "faire le blanc".

Faire le blanc? Pourquoi on soustrait le blanc et on en divise pas? Regarder la formule de l'absorbance (I/I_0). Aussi regarder l'additivité de la loi de Beer Lambert, on veut soustraire les contributions du solvant.

Pourquoi si on fait le blanc avec l'éthanol, on obtient des variations temporelles de l'absorbance? Température? Préciser pourquoi on se place à λ_{max} .

Pour les valeurs tabulées, écrire les conditions : température, incertitude.

C'est quoi le chi-deux affiché par Regressi? Chi2 : somme des moindres carrés (la distance au carré entre les points et le modèle), puis on divise par l'incertitude des points concernées. Chi2 réduit : divisé par le nb de ddl (nb de points - nb de paramètres). Si le modèle marche, χ^2 réduit proche de 1. (χ^2 0 : on a surestimé nos incertitudes, χ^2 grand : modèle non vérifié, mais que pour des gaussiennes, ...). Article du BUP sur les incertitudes Béroir (un mec des Sextant). Quels types d'incertitudes quand on utilise la somme des carrés (hypothèse : indépendants, répartitions gaussiennes). C'est un écart-type à je sais pas combien sigma. Erreurs aléatoires. Erreurs aléatoires : "on les néglige", ou alors on peut les prendre en compte dans le modèle par exemple.

Faire l'étalonnage du spectro en préparation, ou au moins vérifier si il a été fait. Pour cela, prendre une lampe avec des raies caractéristiques qui sont dans la gamme des longueurs d'ondes que l'on va étudier.

Influence de la pression sur la source? Diminue la pression, moins de collision et donc raie plus fine.

Spid HR ont souvent des problèmes, donc ne pas prévoir toutes les manip avec. Visualiser un spectre d'une autre manière,

On peut (on doit, cf rapport du jury) mettre du laser : courbe de gain du laser, mesure de l'intervalle spectral libre.

Plan : d'abord émission puis absorption, c'est plus pédagogique, sinon savoir le justifier.

On peut faire la loi de Stefan dans la collection.

Pourquoi rayonnement corps noir continu : solide énergies beaucoup plus proches, donc apparaît continu.

Faire attention quand on veut comparer les valeurs obtenues aux valeurs tabulées, ce n'est pas toujours pertinent. En effet, ce n'est pas la même chose de comparer ϵ et constante de Rydberg. Dans Beer Lambert, on vérifie une loi, pas très intéressant de comparer à la valeur tabulée de ϵ . Par contre quand on retrouve la valeur de la constante de Rydberg, c'est très intéressant de mettre les incertitudes pour comparer à la constante!

Lampe à hydrogène ne pas enlever le cache car émet dans l'UV! Faire attention.

Laser de classe 2, enlever les objets métalliques, montres etc. Classe 2 normalement pas dangereux en réflexion, mais bon devant le jury il faut être vigilant.

Passage : Paul

Plan

I) Loi de Beer-Lambert Rayonnement d'intensité I_0 sur une cuve de concentration C , $A = \log(I/I_0)$. O, prépare plusieurs solutions à concentration diverse, et on mesure au spectromètre. On vérifie la loi $A=f(C)$ sur regressi.

II) Constante de Rydberg Utilisation d'une lampe à vapeur d'H2. On écrit $\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$. On utilise le goniomètre à plusieurs ordres. On trace $\frac{1}{\lambda}$ en fonction de $\frac{1}{n^2}$, le coeff directeur est la constante de Rydberg. On utilise la formule des réseaux pour trouver λ . III) Rayonnement du corps noir On vérifie la loi de Stephan-Boltzmann. Une ampoule est considéré comme un corps noir (ou gris). On relie la puissance du filament avec la loi d'Ohm en mesurant courant et tension.

Remarques

- Pourquoi avoir fait le montage devant nous? Pour montrer qu'on sait manipuler.
- Trop court + pas assez exploité, expliquer les incertitudes, comment on a fait les mesures sur les points. L'idéal est de projeter les courbes.
- On peut parler d'émission stimulée via le laser : on mesure l'intervalle spectral libre, l'écart entre 2 modes, ...
- χ^2 c'est la valeur à minimiser divisé par le nombre de degrés de liberté. C'est important à savoir. Cette valeur donne un test si la modélisation est valable (on doit trouver proche de 1).
- *** Ne pas utiliser Regressi!!! Python est beaucoup plus adapté. On a un code dans Fruchart/Thiberge dispo.** C'est mieux de commencer par une loi affine et après faire éventuellement linéaire.
- On peut utiliser un spectro au lieu du gonio pour mesurer la constante de Rydberg.
- Le point clé dans ce montage est d'expliquer les manip au lieu de le faire dans les questions.
- Manip par fluorescence?

Questions

- Quelle sont les unités de la lois de Beer-Lambert ? A sans unités, ϵ en L.mol/cm. Il faut que la solution ne soit pas trop concentrée + une seule espèce qui absorbe. Pq avoir fait un blanc ?
- Une raison de faire de la solution de la moins concentré à la plus concentré ? Aucune importance car les flux lumineux sont les même, il faut en pratique garder la même cuve.
- Pourquoi ne pas avoir préparé les cuves en avance ? Dégradation du produit, baisse de l'absorbance.
- Combien de points sur la régression ? 7-8 environ. Incertitudes ? Préparation des solutions, ajustement au trait de jauge prépondérant.
- Pourquoi avoir fait une regression linéaire ? A priori c'est une relation linéaire et non affine, mais ne réalité il faudrait prendre une regression affine quitte à avoir une ordonnée a l'origine nulle ou presque, mais on diminue les incertitudes. [Comment regressi calcule les incertitudes sur la pente ? Dans la formule mathématiques sur le calcul de la droite ? Moindre carré, on minimise l'écart quadratique des données au modèle linéaire.](#) Que signifie l'intervalle de confiance à 95%. C'est si on suppose que la répartition Gaussienne, c'est le choix le plus classique. χ^2 , signification ?
- C'est quoi le r^2 sur regressi ? il faut lui donner de l'importance ? Pas toujours, mieux vaut ne pas en parler.
- Pourquoi avoir choisi seulement les ordres ± 1 pour la lampe H_2 ? Question de puissance de la lampe. Pourquoi avoir choisi la lampe H_2 ? Elle a décidé de ne plus marcher...
- Réseaux qui peuvent mettre mieux en valeur les différents ordres ? Façon dont on peut tailler le réseau ? Réseau blazé : La manière dont est taillé le motif permet d'avoir un certain ordre éclairé. Avantage de voir les ordres supérieurs ? On peut voir de meilleures déviations (formule des réseaux). On peut aussi mieux séparer certaines raies.
- Incertitudes au gonio ? Lecture de l'angle, incertitude du vernier, incertitude du réticule, incertitude du nb de traits/longueur (étalonnage). Gérer le pb de largeur d'une raie ?
- Comment marche la lampe à H_2 ? Via décharges électriques, émission spontanée des atomes excités d'hydrogène.
- Avantage de l'émission stimulé devant l'émission spontané ? L'émission stimulé se fait d'une une seule direction + très monochromatique.
- On a un continuum dans la lampe à H_2 , pq ? Cf Dm de chimie 1.
- La lampe spectrale reproduit fidèlement le spectre du H2 ? Non, on observe une légers continuum d'émission,
- Caractéristique des raies d'émission ? Lorentzienne, largeur naturelle + Doppler, élargissement gaussien. Peut-on mesurer cet élargissement avec le montage ? Pas assez précis, il faut comparer la précision/résolution de l'instrument avec la résolution d'une raie.
- Corps noir parfait existe ? Enceinte noire percée d'un petit trou. Différence entre une lampe spectrale et un corps noir visible ?
- Incertitude sur le voltmètre ? 1 digit + 1%. Comment ça fonctionne ?
- Comment fonctionne un voltmètre ? Aucune idée.
- Loi qui relie la résistance de la lampe à la température ? Loi empirique, mais dépend de la géométrie du filament, en régime nominal.
- C'est quoi une valeur nominale ? Valeur recommandée d'utilisation de la lampe, pour ne pas la détériorer. Pourquoi dépasser la valeur nominale ? Pour avoir plus de points.
- On peut dépasser les valeurs non-nominales combien de temps ? Le moins possible.
- Montage surprise : Transformateur, mesurer le rapport de transformation entre le primaire et le secondaire ? On fait le rapport de la tension primaire sur la tension secondaire.
- Perte par courant de foucault, pertes cuivre, perte par hystérésis ? Oui.