

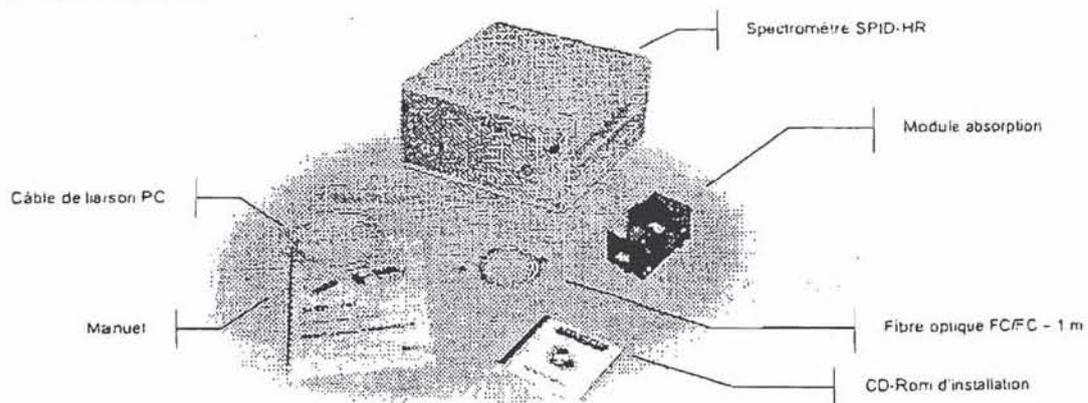
Module expérimental PG

SPECTROMETRIE

Les expériences présentées ici sont libres. Elles ont pour but d'illustrer les possibilités d'analyse et de mesure d'un spectromètre à fibre optique, travaillant dans le domaine visible, et capable d'analyser un signal en temps réel.

A. DESCRIPTION DU MATERIEL

SPID HR est livré avec :



L'ensemble du matériel mis à votre disposition permet de mener à bien différentes expériences :

- Analyse de spectres d'émission, continus ou constitués de raies.
- Analyse de spectres d'absorption et leur évolution dans le temps (cinétique).
- Application à la détection ou à des mesures photométriques.

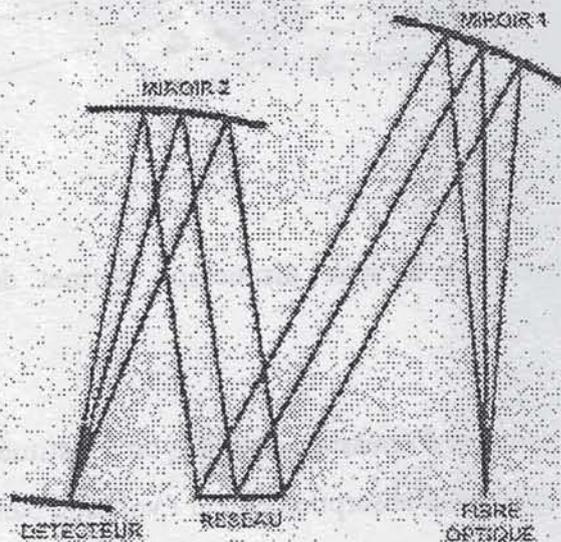
Caractéristiques du spectromètre

- Cet appareil permet de mesurer des spectres sur la gamme 380 à 820 nm
- La précision de mesure est de 0,5 nm
- La résolution est de 1,5 nm
- Le montage optique utilisé est de type *Czerny-Turner* (voir schéma)
- Le détecteur utilisé est un capteur CCD linéaire silicium

Le capot peut être enlevé afin d'observer le montage optique et d'analyser le fonctionnement du spectromètre.



Montage optique de type Czerny-Turner



B. Rappels

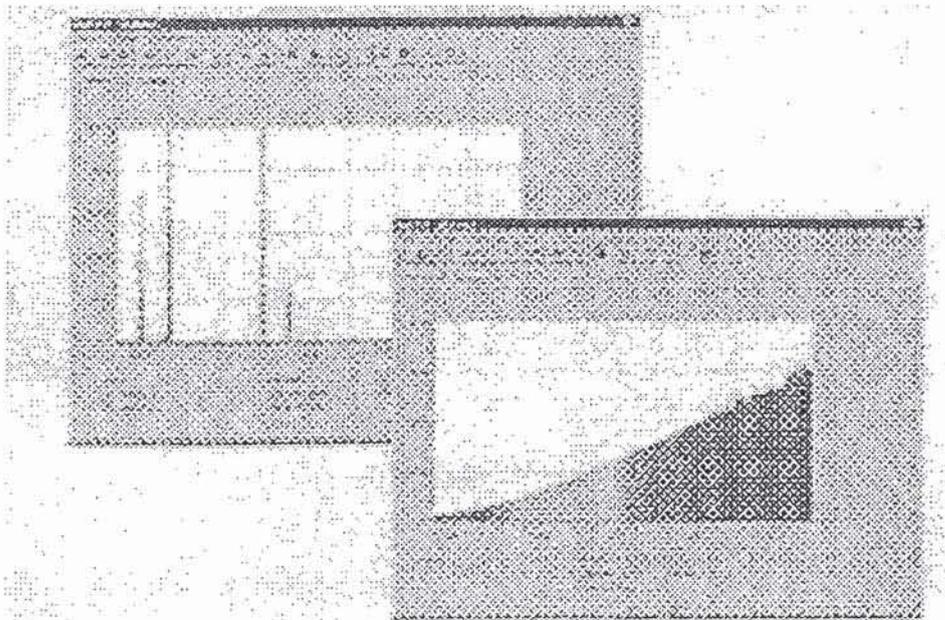
LOIS DE KIRCHHOFF

1. Un gaz à pression élevée, un liquide ou un solide, s'ils sont chauffés, émettent un rayonnement, dit thermique, dont le spectre est continu et contient toutes les longueurs d'onde (ou "couleurs").
2. Un gaz chaud, à basse pression, émet un rayonnement uniquement pour certaines longueurs d'onde (ou "couleurs") bien spécifiques. Le spectre de ce gaz présente alors des raies d'émission.
3. Un gaz froid, à basse pression, s'il est situé entre l'observateur et une source de rayonnement continu, absorbe certaines longueurs d'onde (ou "couleurs"), produisant ainsi des raies (ou bandes) sombres dans le spectre continu. Ces longueurs d'onde sont celles qu'il émettrait s'il était chaud.

B.1 Spectres de raies

Lampes spectrales

Vous voyez ci-dessous la différence entre un spectre de raies obtenu avec une lampe spectrale à vapeur de Mercure et un spectre continu d'une lampe classique à incandescence.



Spectre d'une lampe mercure et à incandescence

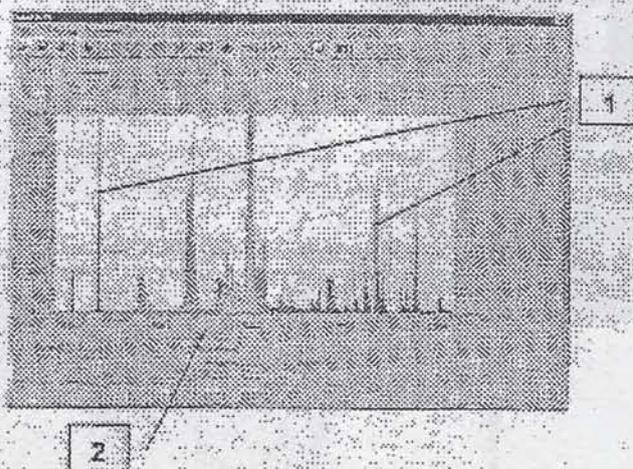
Les positions des raies du Mercure sont parfaitement connues et ont servi à étalonner le spectromètre. Vous trouverez en annexe 1 les spectres de calibration du Mercure, de l'Argon et du Néon.

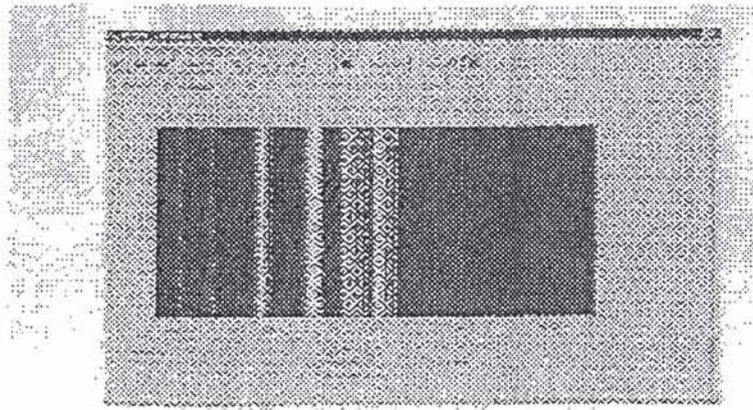
Le tableau ci-dessous vous donne à titre indicatif, les positions grossières en nanomètres (nm) des principales raies observables dans le visible, des différents éléments utilisés dans des lampes spectrales.

Zinc				468	472	481				636	
Mercure	405	408	436				491		546	578	
Sodium										589	
Cadmium				468		480		509			644
Hydrogène		410	434				486				656

Lampes fluorescentes

Vous pouvez observer ci-dessous un spectre obtenu avec une ampoule fluorescente de type « économie d'énergie ». Le même type de spectre est obtenu avec un tube fluorescent au Néon. La partie (1) du spectre correspond aux raies caractéristiques du gaz contenu dans l'ampoule ou le tube (Mercure, Néon ou Argon généralement). La partie (2) est un spectre quasi-continu, issu de la fluorescence des poudres déposées sur les parois interne du tube ou de l'ampoule.



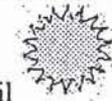


« Spectre d'une source » Economie d'Énergie »

Lasers

Les lasers (acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), sources de lumière cohérente, ont par définition une grande pureté spectrale (source monochromatique si $\Delta\lambda/\lambda \ll 1$). La raie d'émission laser du milieu actif (gaz ou liquide ou solide) se trouve affinée considérablement par la cavité laser (Pérot-Fabry en général). Pour le laser Hélium-Néon (He-Ne) dont vous disposez, la raie d'émission laser est à $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ (dans le vide).

Le tableau ci-dessous permet de comparer les propriétés de la lumière cohérente issue d'un laser avec celle d'une source classique comme le soleil.

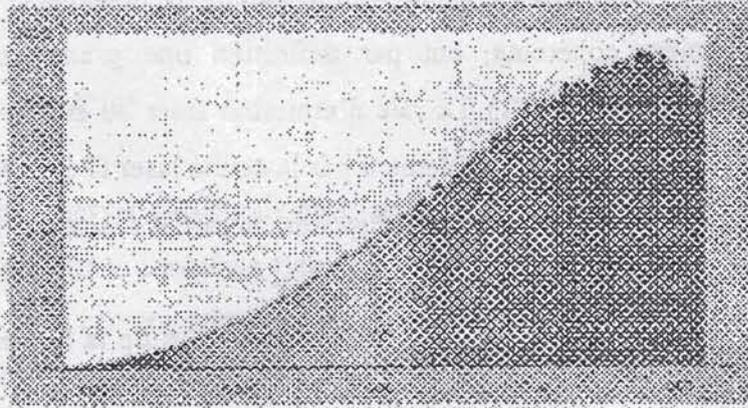
<p style="text-align: center;">Laser He-Ne </p>	<p style="text-align: center;">Soleil </p>
<ul style="list-style-type: none"> • Puissance de sortie $P = 2 \text{ mW}$ • Longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ • Largeur spectrale $\Delta\lambda = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. • Section du faisceau: $r = 0,4 \text{ mm}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Spectre continu donné par la théorie du corps noir. • Température de surface : $T = 6000 \text{ K}$
<ul style="list-style-type: none"> • Intensité du rayonnement, supposée uniformément répartie sur la section du faisceau : $I = P / \pi r^2$ soit $I = 4 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. 	<ul style="list-style-type: none"> • Intensité de rayonnement donnée par la loi de Stefan: $I = \sigma \cdot T^4 = 35 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$
<ul style="list-style-type: none"> • Intensité spectrale de rayonnement: $i(\lambda) = I / \Delta\lambda = 2 \cdot 10^{15} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$. 	<ul style="list-style-type: none"> • Intensité spectrale de rayonnement calculée par la <i>formule de Planck</i> : $i(633 \text{ nm}) = 4 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$.

B.2 Spectres continus : Loi de Stefan Boltzmann

Les spectres continus sont généralement obtenus par l'émission des corps chauffés. Ces sources dites « thermiques » sont fidèlement modélisées en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann pour le rayonnement thermique du Corps Noir.

Lampes à incandescence

Le spectre continu obtenu ci-dessous, est caractéristique de l'émission d'un corps chauffé (filament de Tungstène généralement, avec ou sans gaz halogène dans l'ampoule). L'analyse du spectre peut permettre de déterminer la température du filament.



NB : Vous pourrez de la même façon mesurer la température de la flamme d'une bougie.

Rayonnement thermique

Le corps noir (CN)

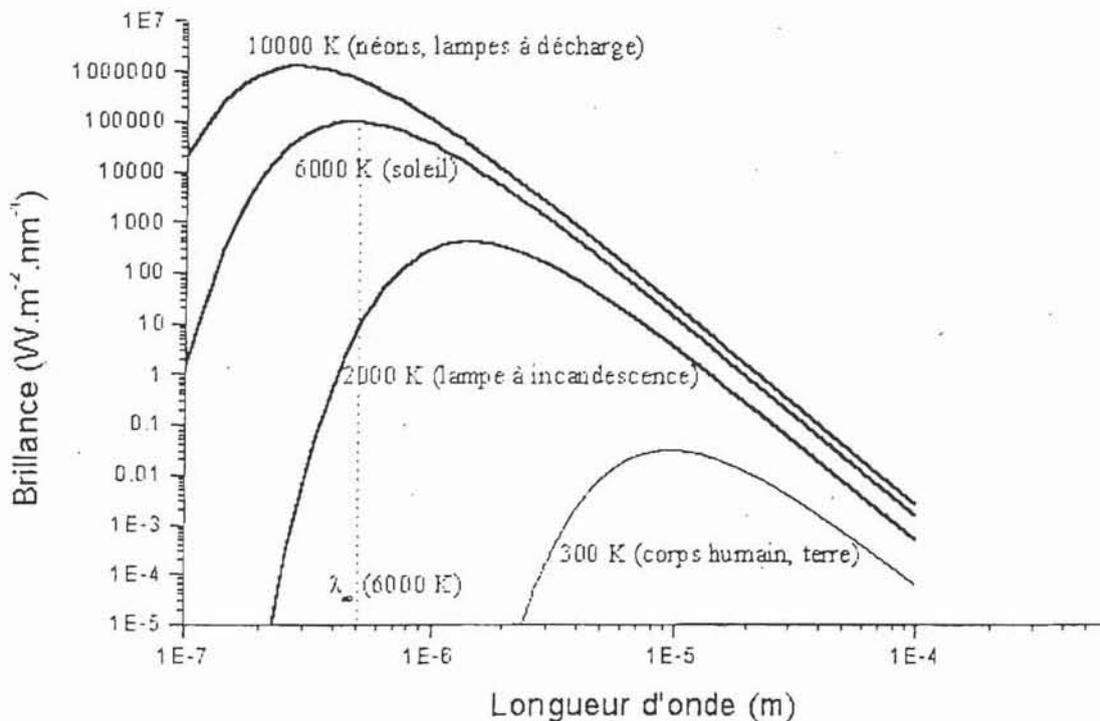
A l'équilibre thermique (température T_{CN}), le corps noir absorbe l'intégralité du rayonnement qu'il reçoit. Par ailleurs, il le réémet en totalité (émissivité $\epsilon=1$). Le corps noir est ainsi appelé « absorbeur intégral et émetteur intégral ». La plupart des corps ne sont pas véritablement des corps noirs, ce qui signifie qu'ils ne réémettent pas en totalité ce qu'ils ont reçu (émissivité $0 < \epsilon < 1$). Cependant, la loi de variation du rayonnement produit avec la température demeure la même dans les deux cas. Ces corps sont appelés « Corps Gris ».

Formule de Planck

Cette formule exprime la brillance $M_T(\lambda)$ du corps noir à la température T , c'est à dire la puissance émise par unité de surface du corps et par intervalle spectral autour de la longueur d'onde λ . L'expression de $M_T(\lambda)$ est la suivante :

$$M_T(\lambda) = \left(\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \right) \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \right]$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (cte de Boltzmann)
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ (vitesse de la lumière dans le vide)
 $M_T(\lambda)$ s'exprime en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$



Loi de Wien

La première loi de Wien énonce que pour une température de Corps noir donnée T, il existe une longueur d'onde λ_m pour laquelle la brillance M_T est maximale. Cette longueur d'onde permet de définir la « couleur » du corps.

Le produit $(\lambda_m \cdot T)$ est alors donné par l'expression :

$$\lambda_m \cdot T = 2898 \mu\text{m.K}$$

Loi de Stefan-Boltzmann

La puissance totale émise L_{CN} (pour toutes les longueurs d'onde) par le corps noir par unité de surface de ce corps, est proportionnelle à sa température absolue T (en Kelvins) à la puissance 4. Pour le corps noir on trouve $L_{CN}(T) = \sigma T^4$ (avec $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

Cette expression est obtenue en intégrant la formule de Planck à une température T pour toutes les longueurs d'onde, ce qui peut s'écrire (en W.m^{-2}) :

$$L_{CN}(T) = \int_0^{+\infty} M_T(\lambda) d\lambda$$

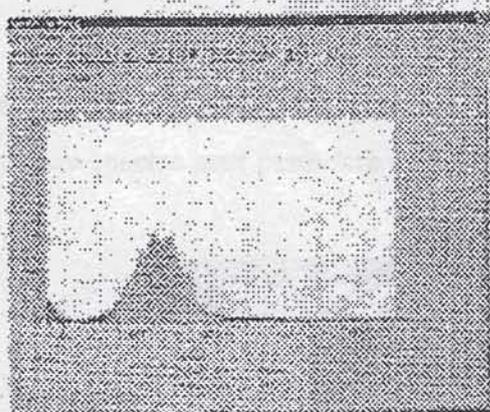
Pour un corps gris (CG), on aura simplement $L_{CG}(T) = \epsilon \cdot L_{CN}(T) = \epsilon \cdot \sigma T^4$ (ϵ = émissivité).

B.2 Spectres d'absorption et de transmission

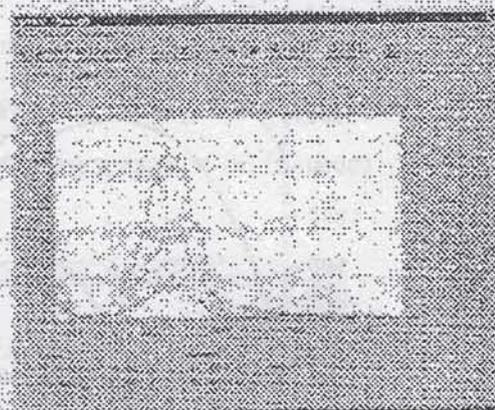
Absorption

Le spectromètre possède un mode de fonctionnement en absorption. Cette fonction vous sera particulièrement utile pour analyser quantitativement l'absorption de solutions (mode Beer-Lambert) en fonction de la concentration ou de l'épaisseur traversée.

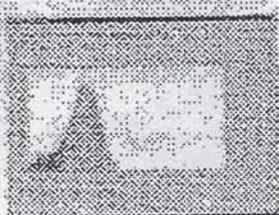
Les figures ci-dessous montrent des exemples de courbes d'absorption :



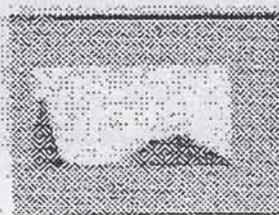
Absorption du permanganate de potassium



Absorption à différentes concentrations



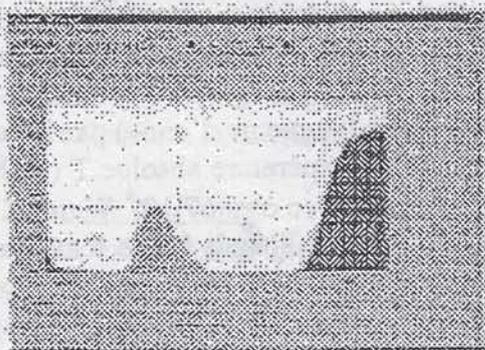
Colorant rouge



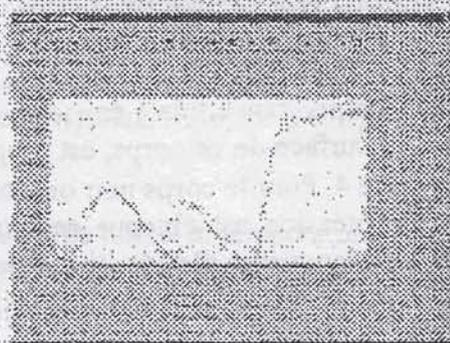
Chlorure de cobalt

Transmission

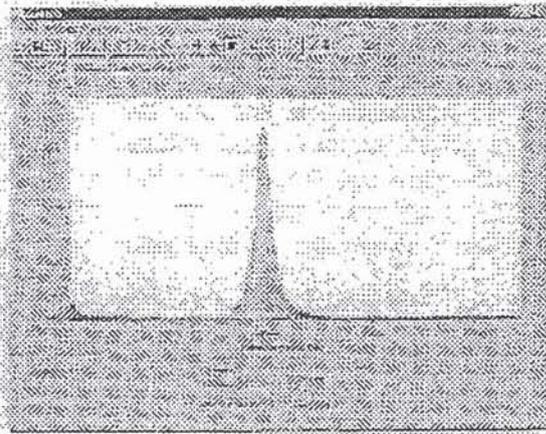
On peut de la même façon obtenir la transmission de filtres colorés ou interférentiels, ou encore la fonction de transfert spectrale d'un interféromètre.



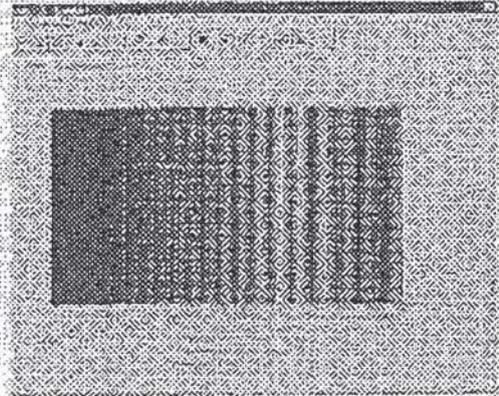
Transmission d'un filtre vert en gélatine



Transmission d'un filtre Rouge, Vert et Bleu



Transmission d'un filin interférentiel



Spectre cannelé avec interféromètre

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert exprime la diminution de l'intensité lumineuse par traversée d'un milieu absorbant et(ou) diffusant. Pour les solides transparents, on l'écrit sous la forme :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha_E \cdot d)$$

d est l'épaisseur de l'échantillon traversé.

α_E est appelé coefficient d'extinction du milieu (en m^{-1}).

Pour les solutions, elle s'écrit plutôt sous la forme :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma_M \cdot C \cdot d)$$

C est la concentration (en $mol.l^{-1}$ ou en $mol.m^{-3}$) de la substance absorbante en solution

σ_M est la section efficace d'extinction molaire (en $m^2.mol^{-1}$) de la substance.

d est l'épaisseur de solution traversée.

On peut également écrire :

$$E = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{Log}_{10} (\exp(\sigma_M \cdot C \cdot d)) = \left(\frac{\sigma_M}{\text{Ln}(10)} \right) \cdot C \cdot d = \epsilon \cdot C \cdot d$$

Que l'on appelle extinction (sans unité).

ϵ est appelé coefficient d'extinction molaire.

Cinétique d'une réaction chimique

Le spectromètre possède également un mode cinétique dédié à la réalisation d'enregistrement d'un spectre complet au cours du temps. On peut ainsi suivre l'évolution de la transmission d'une longueur d'onde donnée au cours du temps, ou encore visualiser

l'ensemble du spectre à différents instants. Cette approche relève davantage de la Chimie et ne sera donc pas nécessairement abordée dans le temps imparti à la réalisation de ce TP.

C. Expériences

Matériel utilisable : Spectromètre, module d'absorption avec cuvettes, lampe à incandescence, tube fluorescent au Néon, lampes spectrales, bougie, laser He-Ne, soleil, filtres colorés, interféromètre de Pérot-Fabry...

Calibration du spectromètre : Le logiciel fourni avec le spectromètre possède un mode d'étalonnage destiné à établir une correspondance entre les positions sur le détecteur CCD et les valeurs connues de longueur d'onde associées.

Un étalonnage par défaut est normalement utilisé au démarrage du logiciel. Cependant, afin d'accélérer la réalisation du TP, le spectromètre aura déjà été calibré préalablement par l'enseignant.

En vous inspirant des applications citées dans les rappels faits ci-dessus, réalisez le maximum d'expériences à la fois en :

- Enregistrement et analyse de spectres de différents types de lampes, avec identification le cas échéant des gaz contenus dans les ampoules.
- Analyse de spectres et estimation de température équivalente de Corps Noir pour différentes ampoules ou flammes (que se passe-t-il par exemple si vous faites brûler du gros sel sur une bougie ?).
- Mesures d'absorption et calcul du coefficient d'extinction molaire, en fonction de la concentration d'une solution de permanganate de potassium, ou d'une solution d'ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ obtenu par dissolution du sulfate de cuivre II dans l'ammoniaque.
- Enregistrement et analyse détaillée du spectre obtenu en sortie d'interféromètre.

Appendix B Calibration Lines

MERCURY	184.91 194.17	226.22 237.83 248.20 253.65** 265.20 280.35 289.36 296.73	302.15 312.57* 313.17 334.15 365.02* 365.44 366.33	404.66* 407.78 434.75 435.84*	507.30* (2x253.65) 546.07* 576.96 579.07	625.14 (2x312.57) 626.34 (2x313.17)	730.04 (2x365.02) 760.95 (3x253.65)	
ARGON			394.90	404.44 415.86* 416.42 418.19 419.10 420.07* 425.94 427.22 430.01 433.36		696.54*	706.72 727.29 738.40 750.39 751.46 763.51** 772.38* 794.82	800.62 801.48 810.37 811.53* 826.45 840.82 842.46
NEON			336.99 341.79 344.77 346.66 347.26 352.05* 359.35		533.08 534.11 540.06 585.25** 588.19 594.48 597.55	603.00 607.43 609.62* 614.31* 616.36 621.73 626.65 630.48 633.44 638.30* 640.23* 650.65* 653.29 659.90 667.83* 671.70 692.95	702.41 703.24* 705.91 717.39 724.52 743.89 748.89 753.58 754.41	837.76 849.54 863.46 865.44 878.20 878.38 885.39
	200	300	400	500	600	700	800	

* indicates strong line within a wavelength group.

** indicates strongest line for the element.

() indicates 2nd or 3rd order.

Table B-1. WAVELENGTH CALIBRATION LINES (in nanometers)

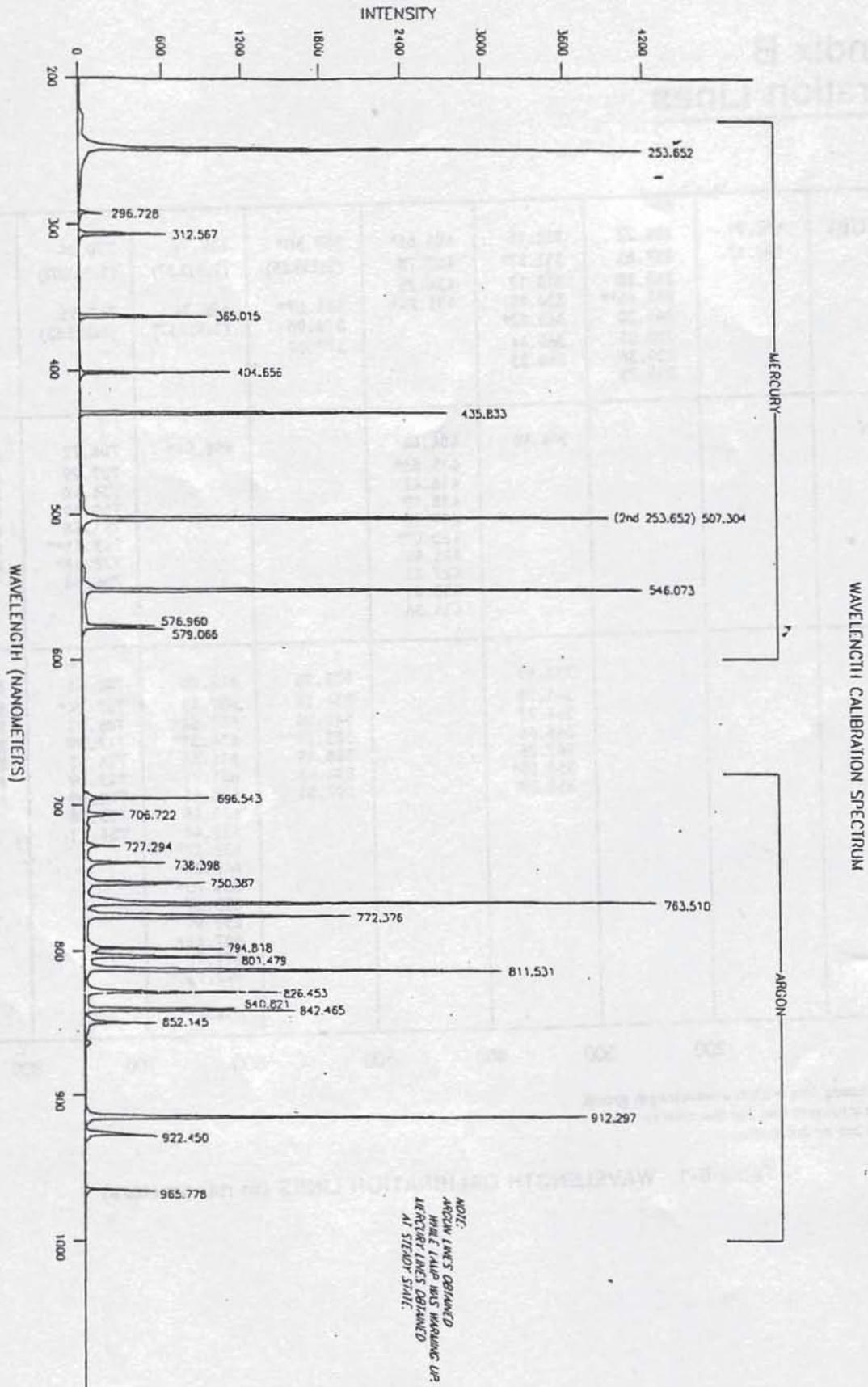


Figure B-1. WAVELENGTH CALIBRATION SPECTRUM