

TP N° 1 : MATIERE ET RAYONNEMENT VISIBLE

Le but de cette séance de travaux pratiques est de comprendre les caractéristiques de différents types de spectres dans le domaine du visible (~380 nm-760 nm) du rayonnement électromagnétique, en observant différentes sources de lumière. Dans un deuxième temps on montrera comment différents éléments, une fois excités dans une flamme, possèdent des spectres d'émission différents et caractéristiques de l'élément en question.

Les observations seront faites en salle de TP de chimie pendant (45 min) et elles seront ensuite directement exploitées en salle informatique en utilisant internet et les logiciels de bureautique pour les calculs (tableurs). Les fichiers liés au TP sont disponibles sur le site web suivant : <http://alpha.univ-mlv.fr/S1/>

Un compte-rendu (avec les 2 noms) sous format électronique (.pdf) sera demandé par binôme et devra être envoyé par mail à l'enseignant dans un délai maximum d'une semaine après le TP. La blouse est obligatoire et il faudra se munir de son login et mot de passe de son compte informatique.

Un compte-rendu doit inclure une introduction donnant le but global du TP et une conclusion. Pour chaque expérience ou chaque partie, il faut indiquer le principe et/ou les objectifs, les résultats obtenus et les conclusions sans copier l'ensemble de l'énoncé du TP.

<u>Matériel</u>	<u>Produits</u>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ SP.5200 Spectroscopie EUROMEX à main ➤ Lampes à décharge (H₂, He) ➤ Ampoule à fluorescence ➤ Ampoule à filament incandescent ➤ Ampoule halogène 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Chlorures de plusieurs cations métalliques (Li⁺, Na⁺, Cs⁺, Cu²⁺) ➤ Sulfate de cuivre (II) (Cu²⁺ + SO₄²⁻)

1. DESCRIPTION DU MATERIEL

Spectrophotomètre (spectroscopie) visible

Le spectrophotomètre visible est un instrument optique constitué d'un tube (d'autres formes sont également possibles selon le modèle), qui présente aux extrémités un objectif d'observation et une fente pour l'entrée de la lumière. Un prisme optique (ou un réseau de diffraction) est placé à l'intérieur du tube dans le but de séparer le faisceau lumineux entrant dans les différentes composantes chromatiques (voir Figure 1). Ce qu'on voit dans l'objectif est une série d'images de la fente juxtaposées, chacune correspondant à une longueur d'onde différente. Une échelle pour la mesure des longueurs d'onde en nm, couvrant entièrement le domaine visible du spectre électromagnétique, apparaît dans l'objectif.

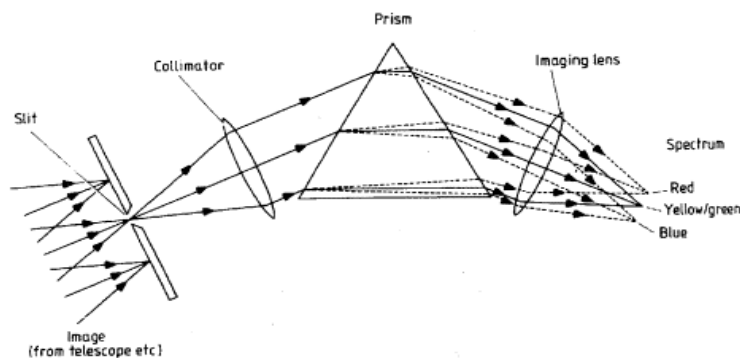


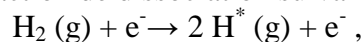
Figure 1

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.

Ampoule à fluorescence

Il s'agit d'une version plus sophistiquée d'une lampe à décharge. L'ampoule contient des vapeurs de mercure (Hg) et un filament de tungstène (W), l'électrode négative, capable d'émettre des électrons quand une différence de potentiel suffisamment grande est appliquée à ses extrémités. Les électrons accélérés vers l'électrode positive entrent en collision avec les atomes de mercure, provoquant leur excitation. L'émission résultant de la désexcitation de ces derniers se trouve principalement dans le domaine ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique (184,9 nm et 253,7 nm). Ce rayonnement, une fois capté par des phosphores (substances luminescentes) qui recouvrent les parois internes de l'ampoule, est converti par fluorescence en radiation visible et chaleur. Par rapport à une ampoule traditionnelle à filament incandescent, une ampoule à fluorescence, à capacité d'éclairage constante, consomme moins d'énergie et possède une durée de vie nettement supérieure.

Ampoule à filament incandescent

C'est une ampoule d'ancienne conception (fin XIX siècle), où l'émission est provoquée par le rayonnement d'un corps incandescent (rayonnement du corps noir), souvent constituée par un fil de tungstène enroulé, contenu dans une ampoule en verre sous vide ou bien remplie d'un gaz inerte. La gamme d'émission dépend de la température à la surface du filament, qui atteint environ 2000K.

Ampoule halogène

C'est une ampoule à filament incandescent, à l'intérieur de laquelle se trouve un gaz inerte et une petite quantité d'un halogène (diiode (I₂) ou dibrome (Br₂)). Au cours du fonctionnement, l'halogène se combine avec le tungstène, qui se vaporise partiellement à cause de la haute température, en formant des halogénures de tungstène (WI₄ ou WBr₄). En se redéposant sur le

filament, les halogénures se décomposent et restituent le tungstène au filament. L'avantage d'une ampoule halogène, par rapport à une ampoule à filament incandescent traditionnelle, c'est une durée de vie supérieure et la possibilité d'opérer à des températures plus élevées (environ 3000 K pour le filament), ce qui déplace vers la couleur bleue (~450nm) le pic du spectre du rayonnement émis.

2. OBSERVATIONS AU SPECTROSCOPE

On observera la lumière du soleil à travers le spectroscopie. On remarquera que le spectre est composé d'une distribution continue de longueurs d'onde. Une observation plus attentive montrera que certaines longueurs d'onde « manquent » dans le spectre. Il s'agit des raies de Fraunhofer.

Fraunhofer (1787-1826) mesura pour la première fois la longueur d'onde de ces raies (environ 600 raies) en 1821. Elles sont dues à l'absorption de certaines fréquences du spectre continu du soleil (émis par la photosphère) par certains éléments présents dans la partie externe de l'étoile (chromosphère). L'atmosphère terrestre contribue elle aussi à quelques raies d'absorption.

On observera l'émission d'une ampoule à filament de tungstène et d'une ampoule halogène.

- Quel type de spectre (raies, continu) observez-vous pour chaque ampoule ?
- Y a-t-il des différences entre ces deux spectres et celui du soleil ?
- Autour de quelle longueur d'onde se situe le maximum d'intensité dans chaque cas (voir documents) ? Discuter.

On observera ensuite l'émission d'une ampoule à fluorescence.

- Quel type de spectre observez-vous ?

Relever les longueurs d'onde visibles dans le spectroscopie et comparez les couleurs (longueurs d'onde) détectées avec la couleur perçue à l'œil nu.

- Que peut-on dire à propos de la lumière *blanche* émise par l'ampoule ?
- A votre avis, pourquoi cette ampoule est à basse consommation ?

Passez ensuite à l'observation des lampes à décharge : dihydrogène et hélium

N.B. À cause du réchauffement excessif, **le temps de fonctionnement de l'ampoule à dihydrogène ne doit pas dépasser les 30 secondes**. Une fois éteinte, l'ampoule nécessite d'environ 30 s de pause avant de pouvoir être rallumée.

Pour chacune des lampes :

- Quel type de spectre observez-vous ?
- Quels sont les atomes qui émettent la lumière ?
- Noter les longueurs d'onde des raies observées.

3. TESTS A LA FLAMME

Les tests à la flamme s'appuient sur l'observation des colorations caractéristiques qui apparaissent lorsque certains éléments sont placés dans la flamme d'un bec bunsen. Il s'agit d'une analyse spectrométrique dans la partie visible du spectre électromagnétique, qui peut être effectuée soit directement à l'œil, soit à travers un simple spectroscopie portable. Après chauffage dans la flamme, les métaux alcalins (Li, Na, K, Cs), les alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), certains composés du bore (H_3BO_3 , BF_3) et le cuivre (Cu) émettent un rayonnement dans le visible et peuvent donc être détectés à partir de cette émission. D'autres éléments ($As^{(III)}$, $Sb^{(III)}$, $Bi^{(III)}$, $Pb^{(II)}$, $Hg^{(I)}$) possèdent cette capacité émettrice, bien que plus faible, et peuvent donc produire des interférences diverses avec la détection des éléments cités précédemment. Les radiations émises par ces derniers sont moins intenses et difficilement exploitables pour une analyse chimique. Dans le cas où

plusieurs éléments seraient présents en même temps dans la flamme, les différentes radiations se superposent.

Exécution du test

On humecte une petite portion d'échantillon (~2 mg) avec 1-2 gouttes d'eau permutée. On laisse adhérer une petite quantité de substance à l'extrémité d'un fil de nichrome bien nettoyé. La procédure de nettoyage est décrite dans la section *nettoyage du fil*. Il est conseillé d'opérer dans un milieu pas trop lumineux et d'observer la flamme devant un fond foncé.

- Exécuter le test sur chaque échantillon de sel pur. Noter dans un tableau à trois colonnes, pour chaque sel, le symbole chimique de l'élément métallique concerné et la coloration dans la flamme (ou éventuellement son absence). On fera le test sur le sodium en dernier et après son observation, on fera un nettoyage très soigneux du fil.
- Utiliser les spectres des éléments (voir sites web notés en haut du document) pour expliquer les observations issues des spectres de flammes.

Nettoyage du fil

Après chaque essai il est impératif que le fil de nichrome soit parfaitement propre. Pour cela il faut alterner plusieurs nettoyages à l'eau distillée, suivis par un essuyage au papier, suivies par des expositions à la flamme, jusqu'à ce qu'aucune coloration n'apparaisse dans cette dernière. Attendre que le fil ne soit plus chaud pour le tremper dans une nouvelle solution.

4. ETUDE DU SPECTRE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE :

Sites web pour obtenir des spectres des éléments dans le visible :

http://www.ostralo.net/3_animations/swf/spectres_abs_em.swf

1. Comparer le spectre d'émission et le spectre d'absorption de l'hydrogène dans le visible : quelles remarques pouvez-vous faire ?

2. Formule empirique de Balmer

2.1 Donner les couleurs et les longueurs d'onde des quatre raies d'émission de l'hydrogène dans le visible (voir le site web)

2.2 En 1885, le physicien suisse Balmer remarque que les longueurs d'onde λ de ces quatre radiations satisfont à une relation empirique :

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

avec $\lambda_0 = 364,7$ nm et n est un entier naturel non nul.

- a. A l'aide d'un tableur calculer λ pour différentes valeurs de n : de 3 à 10, puis 10, 20, 30, jusqu'à 100. On fera attention aux chiffres significatifs.
- b. Pourquoi la plus petite valeur de n est-elle 3 ? Quelle est la longueur d'onde de la raie correspondante.
- c. Quelles valeurs doit prendre n pour retrouver les autres raies visibles du spectre ?

3. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

3.1 Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \text{ en eV} \quad \text{avec } E_0 = 13,6 \text{ eV et n un entier naturel non nul}$$

- a. Sur un tableur, rentrer l'expression de E_n en fonction de n. Faire le calcul pour n de 1 à 10 et de 10, 20, 30... jusqu'à 100 puis pour n=1000.
- b. Expliquer brièvement le terme « niveau d'énergie quantifiée ». Que représente E_0 pour l'atome d'hydrogène ?

- c. Etablir en fonction de m et E_0 la longueur d'onde $\lambda_{m,2}$ de la radiation émise lorsque cet atome passe d'un état excité $m > 2$ à l'état excité $n = 2$.
- d. Retrouver l'expression empirique de Balmer :

$$\lambda_{m,2} = \lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

Donner l'expression de λ_0 (en fonction de E_0 , h , et c) et la calculer en nm.

3.2 Entrer la formule de $\lambda_{m,2}$ dans le tableur et faire le calcul pour les valeurs de m de 3 à 10 puis de 10 en 10 jusqu'à 100 puis 1000.

3.3 Pourquoi n'observe-t-on que 4 raies dans le visible ?

3.4 A quelle transition correspond l'émission de la radiation de longueur d'onde λ_0 ?

Justifier la réponse.

3.5 Tracer le diagramme représentant les transitions entre les différents niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène pour les quatre raies d'émission de la série de Balmer.

5. APPLICATION : LES AURORES POLAIRES

D'après <http://luminescence-du-vivant.e-monsite.com/pages/la-photoluminescence.html>

Les aurores polaires sont de deux types : les aurores boréales au Nord et les aurores australes au Sud.

Aristote et les grands philosophes grecs observaient déjà les aurores polaires et la luminescence. En effet, ces phénomènes lumineux appartiennent à la luminescence ; la lumière émise est froide et se fait lors d'une excitation par des rayonnements et non par un chauffage quelconque.

Les molécules de dioxygène et de diazote de l'air, percutées par les particules des vents solaires, entraînent le changement de couches électroniques (K, L, M...) des électrons, créant ainsi une excitation et une instabilité électrique.

- Expliquer avec un schéma la dernière phrase du texte. Expliquer les termes excitation et instabilité électrique.
- Grâce au spectre d'émission de l'oxygène (voir le site web), identifier les transitions permettant d'expliquer la couleur verte de certaines aurores. Faites de même avec les aurores polaires rouges.
- On observe dans le spectre auroral des émissions de l'hydrogène dans le visible, donner les longueurs d'onde et les couleurs associées.