

PARTIE OPTIQUE (durée conseillée : 1h 20 min)

Etude du principe d'un spectrophotomètre .

I - Etude d'un monochromateur à prisme

I -1 Soient I_0 et I les intensités lumineuses avant et après le passage dans une cuve d'absorption. Définir la transmittance T et l'absorbance A . Quelle est l'expression de l'absorbance dans le cas d'une solution diluée. Justifier l'utilisation d'un monochromateur.

I - 2 Dans le monochromateur on utilise un prisme taillé dans un matériau dont l'indice est donné en fonction de la longueur d'onde dans le tableau 1.

Lorsque i varie, l'angle de déviation D passe par un minimum pour lequel le rayon émergent et le rayon incident se déduisent par une simple rotation de 90° .

Le prisme est placé dans le montage représenté sur la figure 1. Ce montage comprend un collimateur composé d'un objectif O_1 de distance focale $f_1 = 30$ cm et d'une fente F de largeur $l = 0,1$ mm centrée au foyer objet de l'objectif, et d'un objectif O_2 identique à O_1 dans le plan focal duquel est placé un écran. Dans la suite on négligera les effets de la diffraction.

I -3- 1 On éclaire la fente avec une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda_1 = 578$ nm. Le prisme est réglé au minimum de déviation pour cette longueur d'onde. Montrer que l'angle d'incidence est de $51^\circ 18'$.

I -3 - 2 Pour ces conditions, calculer di'/di et en déduire la largeur de l'image F' de la fente.

On remplace l'écran par la fente de sortie du monochromateur qui occupe exactement la position de l'image F' .

I -3 - 3 On éclaire la fente avec une lumière polychromatique, en conservant le même angle d'incidence. De combien doit-on déplacer la fente de sortie pour sélectionner une radiation de longueur d'onde $\lambda_2 = 435,8$ nm?

I - 4 Sur les monochromateurs à prisme, la fente est fixe et le prisme est mobile en rotation. On cherche à effectuer le spectre d'absorption d'un échantillon.

La mesure complète d'absorption, relative à une longueur d'onde, durant environ 3 secondes, déterminer le temps minimum d'obtention d'un spectre comportant 200 longueurs d'onde.

II Spectrophotomètre infrarouge séquentiel

II - 1 - 1 En spectroscopie IR on utilise le nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$.

On désire utiliser le spectrophotomètre dans le domaine des nombres d'onde compris entre 700 et 4000cm^{-1} . Déterminer le domaine de longueur d'onde correspondant.

II - 1 - 2 A l'aide des données du tableau n° 2 justifier l'utilisation d'un prisme en bromure de potassium. Quel est l'inconvénient de ce matériau?.

En pratique, on utilise plutôt des spectrophotomètres à réseaux (que l'on n'étudiera pas ici) et des spectrophotomètres à transformée de Fourier.

III Spectrophotomètre à transformée de Fourier rapide.

Les composants du spectrophotomètre sont : une source, un détecteur, un interféromètre de Michelson et une cuve d'absorption. On négligera les effets de la lame séparatrice sur les chemins optiques et on considérera comme égales les intensités lumineuses des 2 faisceaux fournis par la séparatrice. (fig 2 et 3).

III - 1 On appelle I_0 l'intensité lumineuse reçue au niveau du détecteur en absence de la cuve d'absorption. Exprimer cette intensité en fonction de l'intensité lumineuse I_S du faisceau incident, de la distance $d = |BC-BD|$ et du nombre d'onde.

III - 2 - 1 On suppose que la source est monochromatique ; on place une cuve de substance absorbante de transmittance T_λ . On admet que le passage dans la cuve ne modifie que l'intensité lumineuse. Exprimer la nouvelle intensité I , mesurée par le détecteur, en fonction de I_0 lorsque le miroir mobile est réglé de telle sorte que $d = 0$.

III - 2 - 2 La source émet simultanément une autre longueur d'onde λ' de même intensité initiale, pour laquelle la transmittance est $T_{\lambda'}$. Exprimer l'intensité lumineuse I' détectée.

III - 2 - 3 Pourquoi l'intensité détectée est-elle modifiée lorsqu'on déplace le miroir mobile?

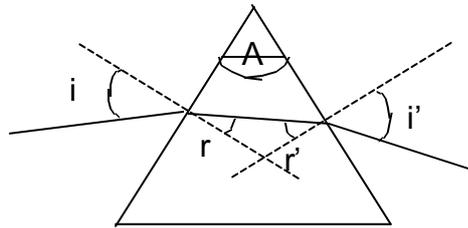
III - 3 Dans le cas d'une source comportant n longueurs d'onde, on obtient les n valeurs de T en réalisant les mesures d'intensité pour n différences de marche différentes. L'algorithme de calcul de transformée de Fourier rapide permet à partir de ces résultats et I_0 d'obtenir la représentation classique du spectre $A = f(\sigma)$. Le déroulement complet d'une mesure dure une dizaine de secondes.

On a obtenu l'enregistrement ci joint (fig 4) et on dispose du tableau 3 valable pour les absorptions.

L'échantillon étudié correspond-il à une cétone ou à un alcool? (*Les données permettent de répondre sans connaissance particulière de chimie.*)

Données pour la partie I :

$\sin i = n \cdot \sin r$
 $\sin i' = n \cdot \sin r'$
 $r + r' = A$
 $D = i + i' - A$



Tableaux:

tableau 1

λ en μm	0,4046	0,4358	0,4861	0,5086	0,5461	0,5780	0,6438	0,7065
n	1,590	1,581	1,572	1,568	1,564	1,561	1,556	1,552

tableau 2

Matériau	λ_{max} d'utilisation en μm	solubilité dans l'eau en g.L^{-1}
verre	2,5	0
KBr	40	535

tableau 3

fonction	groupement	Bandes d'absorption en nombre d'ondes (cm^{-1})
alcool	OH libre	3600 - 3645
	OH lié	3200 - 3500
	élongation C-O	1000 - 1200
cétone	élongation C=O	1670 - 1740