

TD Spectroscopie

Exercice 1

A. Calculez la longueur d'onde en cm

- de l'émission de la tour de contrôle d'un aéroport à 118,6 MHz ;
- du VOR (radiophare omnidirectionnel VHF) émettant sur 114,10 kHz ;
- d'un signal RMN à 105 MHz ;
- d'un pic d'absorption IR qui a un nombre d'onde de 1210 cm^{-1} ;

B. Un appareil haut de gamme UV-Visible possède une plage de longueurs d'onde allant de 185 à 1100 nm. Que valent ces limites en termes de nombre d'onde et de fréquence ?

C. Calculer l'absorbance de solutions ayant les transmittances suivantes : 100%, 50%, 20%, 10%, 1%. Convertissez les valeurs de transmittance suivantes en absorbances : a) 19,4 % ; b) 0,863% ; c) 27,2 %.

B. Dans un mélange de composés, l'absorbance globale est la somme des absorbances relatives des différents composés (s'il n'y a pas d'interactions entre les composants). Démontrez qu'il n'y a pas additivité des transmittances.

Exercice 2

Une lampe émet chaque seconde une énergie équivalant à 7 J. En 10 s, $9,4 \cdot 10^{19}$ photons sont émis. En supposant que tous ces photons ont la même fréquence, quelle est, en PHz, cette fréquence ?

Exercice 3

Le flux de photons du rayonnement visible émis par l'étoile polaire atteignant la terre est d'environ $4 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. De ces photons, 30% sont absorbés ou diffusés en cours de route par l'atmosphère et 25% des photons restants sont diffusés par la surface de la cornée de l'œil. Après cela, 9% sont encore absorbés à l'intérieur de la cornée. L'ouverture de la pupille la nuit est d'environ 40 mm^2 et le temps de réponse de l'œil est d'environ 0,1 s. A peu près 43% des photons traversant la pupille sont absorbés dans l'humeur vitrée. Combien de photons issus de l'étoile polaire sont-ils focalisés sur la rétine en 0,1s ?

Exercice 4 : Effet Doppler

L'équation universelle de l'effet Doppler a été publiée en 2021 sous la forme (Klinaku, 2021) :

$$f_o = f_s \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \theta} + \frac{v}{c} \cos \theta \right)^{-1}$$

Dans laquelle f_o et f_s sont les fréquences observées et initiale (de la source), v la vitesse de déplacement de la source, c la vitesse de déplacement de l'onde et θ l'angle (en radians) entre la direction de propagation de l'onde et la position de l'observateur. (S. Klinaku, The Doppler effect is the same for both optics and acoustics, Optik 244, 2021, 167565.)

a) Quelle est le changement de longueur d'onde par effet Doppler d'un feu de circulation rouge (660 nm) dont on s'approche à la vitesse de 80 km h^{-1} . A quelle vitesse d'approche un feu rouge (660 nm) apparaîtrait-il vert (520 nm) ?

b) Déterminer l'impact de l'angle θ (de 0 à 360°) sur l'énergie apparente d'interaction dans l'eau à 25°C sachant que la vitesse d'une onde ultrasonore (phonon acoustique) à cette température est de 1497 m.s⁻¹.

Exercice 5 : Modèle oscillateur harmonique d'une liaison chimique – Spectroscopie IR

Le modèle le plus simple d'une liaison chimique est celui de l'oscillateur harmonique. Selon ce modèle, le nombre d'onde est donné par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[k \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) \right]$$

avec μ la masse réduite, $\mu = (m_1 m_2 / m_1 + m_2)$

et :

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde (cm⁻¹)

c: vitesse de la lumière (3x 10⁸ m.s⁻¹)

f: constante de force de la liaison (N.m⁻¹)

m1, m2: masse des atomes interagissant (kg)

a) Calculer la valeur de la constante de force pour la vibration d'élongation de la liaison C=O produisant une absorption à 1715 cm⁻¹. Même question pour la vibration de la liaison simple C-O produisant une absorption à 1050 cm⁻¹.

b) On considère une vibration d'élongation C-H donnant lieu à une absorption à 3100 cm⁻¹. Quelle sera la valeur du nombre d'ondes de l'absorption correspondante de l'homologue deutéré ? (On considérera que la valeur de la constante de force est la même dans les deux cas).

Exercice 6 : Spectroscopie mécanique dynamique - Modèle mécanique des propriétés viscoélastiques de l'eau

Les propriétés viscoélastiques de l'eau peuvent être représentées par un modèle simple qui suppose un seul temps de relaxation (Slie et al., 1966). Dans ce modèle, les modules élastiques complexes de cisaillement G^* et de volume K^* sont donnée par :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{G_\infty(\omega\tau_s)^2}{[1 + (\omega\tau_s)^2]} + i \frac{G_\infty(\omega\tau_s)}{[1 + (\omega\tau_s)^2]}$$

$$K^* = K' + iK'' = K_T + \frac{K_2(\omega\tau_v)^2}{[1 + (\omega\tau_v)^2]} + i \frac{K_2(\omega\tau_v)}{[1 + (\omega\tau_v)^2]}$$

avec :

G_∞ : le module élastique de cisaillement haute-fréquence

K_∞ : le module élastique de volume haute-fréquence

K_T : le module élastique de volume basse-fréquence

$$K_2 = K_\infty - K_T$$

τ_s : le temps de relaxation de cisaillement ($\tau_s = \eta_s/G_\infty$; avec η_s the shear viscosity)

τ_v : le temps de relaxation de volume ($\tau_v = \eta_v/K_2$; with η_v the bulk viscosity)

A partir des valeurs de modules et de temps de relaxation données dans le Tableau 1 (T : 25°C) :

Tableau 1 : Modules élastiques (en GPa) et temps de relaxation (ps) caractéristiques de l'eau

G_∞	K_∞	K_T	τ_s	τ_v
2.7825	5.37	2.2106	0.319737	0.729618

- Calculer les valeurs des modules de stockage (G' , K') et de dissipation (G'' , K'') sur une gamme de fréquences allant de 10^7 à 10^{15} s⁻¹. Représentez graphiquement les quatre modules en fonction de la fréquence.

- Sachant que la vitesse d'un phonon dans l'eau v_s est :

$$v_s = \sqrt{\frac{(K' + 4/3G')}{\rho}}$$

avec ρ la masse volumique de l'eau (997.4 kg.m⁻³ à 25°C), calculez cette vitesse à basse et haute fréquence et concluez sur la nature des propriétés mécaniques de l'eau.

(W. M. Slie, A. R. Donfor Jr., T. A. Litovitz, Ultrasonic shear and longitudinal measurements in aqueous glycerol, J. Chem. Phys. 44, 1966, 3712.)