

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048) - ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 1: Εισαγωγικά περί φασματοσκοπίας

Χαρακτηριστικά H/M ακτινοβολίας¹

1. Να σημειώσετε, με την καλύτερη δυνατή προσέγγιση και με τη βοήθεια βέλους (↑), σε ποιο σημείο επί της δεδομένης (λογαριθμικής) κλίμακας μήκους κύματος ευρίσκονται τα ακόλουθα:

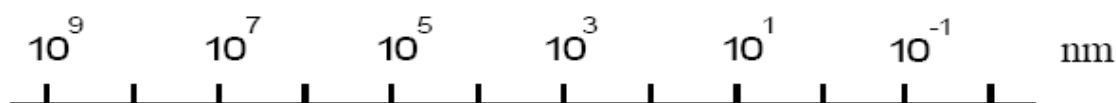
(i) φως μήκους κύματος λ (nm) ίσου με τον αριθμό μητρώου σας (AM) : $AM \rightarrow \lambda = \dots\dots\dots\text{nm}$

(ii) φως συχνότητας ν (MHz), αριθμητικά ίσης με τον αριθμό μητρώου σας (AM) :

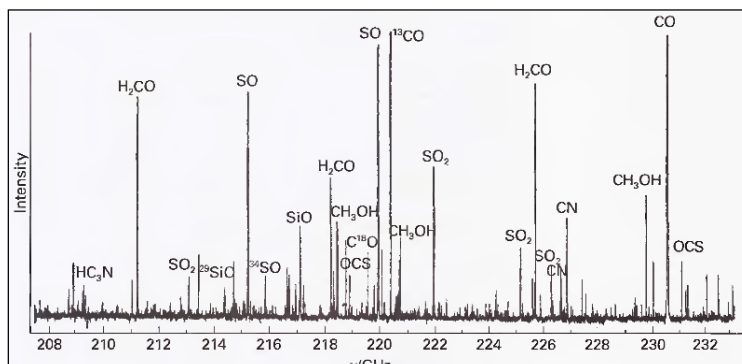
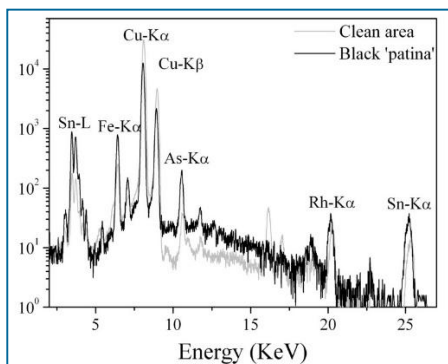
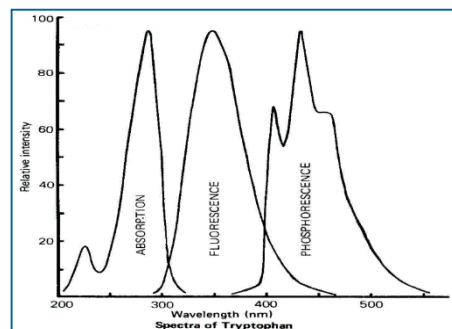
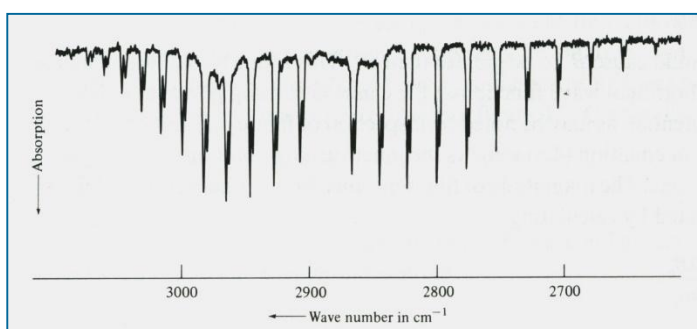
$AM \rightarrow \nu = \dots\dots\dots\text{MHz} \rightarrow \lambda = \dots\dots\dots\text{nm}$

(iii) Ακτίνες X

(iv) φως ενέργειας φωτονίου σε eV ίσης με $AM \times 10^{-3}$. $AM \times 10^{-3} \rightarrow E = \dots\dots\dots\text{eV} \quad \lambda = \dots\dots\dots\text{nm}$



2. Τα ακόλουθα φάσματα συζητήθηκαν περιληπτικά στο μάθημα.



Για το καθένα από αυτά να συμπληρώσετε τον παρακάτω πίνακα.

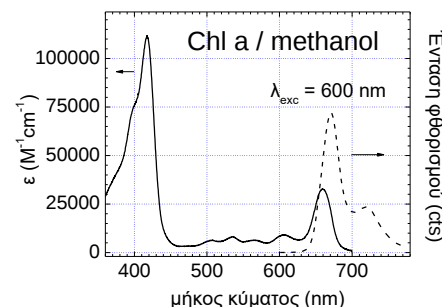
	Αριστερό άκρο άξονα x	Δεξιό άκρο άξονα x
nm		
Hz		
cm ⁻¹		
eV		

¹ Οι Ασκήσεις 1-5 μας εξοικειώνουν με υπολογισμούς σχετικούς με τα βασικά χαρακτηριστικά του φωτός (μήκος κύματος, συχνότητα, ενέργεια φωτονίου) και τη συσχέτισή τους με τις διάφορες περιοχές του H/M φάσματος άρα και τα είδη αλληλεπιδράσεων φωτός-ύλης. Επίσης μας βοηθούν να αντιληφθούμε μεγέθη που χρησιμοποιούνται στην ποσοτικοποίηση της φωτεινής ακτινοβολίας (ροή ή πυκνότητα ενέργειας ή ισχύος δέσμης φωτός, αριθμό ή αριθμητική πυκνότητα ή συγκέντρωση φωτονίων).

3. Να υπολογίσετε την αντιστοιχία της μονάδας ενέργειας eV (ηλεκτρονιο-βολτ) με : J (Joule), kJ/mol, kcal/mol, Hz, cm^{-1} (κυματάριθος), nm. Στη συνέχεια να εκφράσετε ακτινοβολία μήκους κύματος 500 nm στις διαφορετικές αυτές μονάδες.
4. Η εκπεμπόμενη από λυχνία υδραργύρου (Hg) ισχύς ακτινοβολίας στα 366 nm και 546 nm έχει τιμή A μW και 2A μW αντίστοιχα. Α: ο αριθμός μητρώου σας.
Να υπολογισθεί ο αριθμός φωτονίων που εκπέμπονται από την πηγή σε ένα δευτερόλεπτο ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) στα 366 nm και 546 nm.
5. Το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται το κίτρινο φώς, $\lambda \approx 6000 \text{ \AA}$, όταν η προσπίπτουσα στον αμφιβληστροειδή ισχύς είναι μεγαλύτερη από $1,8 \times 10^{-18} \text{ W}$. Να υπολογίσετε πόσα φωτόνια προσπίπτουν στον αμφιβληστροειδή ανά δευτερόλεπτο στο όριο αυτό.

Νόμος Beer-Lambert²

6. Η απορροφητικότητα (A) διαλύματος οργανικής ένωσης με συγκέντρωση $2,31 \times 10^{-5} \text{ M}$ έχει τιμή 0,832 στα 266 nm. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) με δεδομένο ότι η κυψελίδα έχει οπτικό πάχος $\ell = 1 \text{ cm}$. (HB 2-2)
7. Να υπολογισθεί η τιμή της απορροφητικότητας που αντιστοιχεί σε διαπερατότητα $T = 40\%$. Αν οι τιμές αυτές προκύπτουν για συγκέντρωση χρωμοφόρου ουσίας ίσης με 0,010 M να προσδιορίσετε τις αντίστοιχες τιμές απορροφητικότητας και διαπερατότητας, στο ίδιο μήκος κύματος, για τιμές συγκέντρωσης 0,025 και 0,004 M. (HB 2-3)
8. Με βάση το εικονιζόμενο φάσμα απορρόφησης διαλύματος χλωροφύλλης-α σε διαλύτη μεθανόλη να προσδιορίσετε :
(i) την τιμή του συντελεστή απορρόφησης στο μέγιστο του φάσματος, $\lambda = 418 \text{ nm}$ (αβεβαιότητα $\pm 5\%$), (ii) την τιμή της απορροφητικότητας (A) διαλύματος συγκέντρωσης ίσης με τον αριθμό μητρώου σας (AM) σε nM, σε κυψελίδα οπτικού δρόμου $b = 5 \text{ mm}$ και (iii) να υπολογίσετε το κλάσμα (ποσοστό) της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης, I_0 , το οποίο απορροφάται από το διάλυμα.
9. Στον ιστότοπο του μαθήματος (e-class) δίδεται το αρχείο “carotene UV Vis spectrum” το οποίο περιέχει ως δεδομένα τις τιμές του συντελεστή απορροφητικότητας, $\epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ για το β -καροτένιο.
α) Να κάνετε τη γραφική παράσταση του φάσματος απορρόφησης, $\epsilon = \epsilon(\lambda/\text{nm})$, του β -καροτένιου στην περιοχή 335 – 565 nm.
β) Στη συνέχεια να αναπαραστήσετε το φάσμα ως $\epsilon = \epsilon(\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1})$ στην αντίστοιχη περιοχή. Να σημειώσετε σε πίνακα τις τιμές ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) στις οποίες εμφανίζονται τοπικά μέγιστα στο φάσμα.



² Οι Ασκήσεις 6-11 περιλαμβάνουν απλούς υπολογισμούς με βάση το Νόμο Beer-Lambert, που συναντούμε σε καθημερινές μετρήσεις στο εργαστήριο και μας εξοικειώνουν με τυπικές τιμές του συντελεστή απορροφητικότητας, ϵ , και της συγκέντρωσης, c , αλλά και των αναμενόμενων τιμών απορρόφησης, A . Επίσης καλύπτουν τη γενίκευση και ισχύ του Ν. B-L σε αέρια (π.χ. στην ατμόσφαιρα) και δίνουν τη δυνατότητα γραφικής αναπαράστασης απλού φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Προσοχή στη διαφορά μεταξύ των εννοιών της απορρόφησης, A , και του κλάσματος/ποσοστού ακτινοβολίας που απορροφάται $= 1 - T$.

ΠΡΟΣΟΧΗ: και στα δύο διαγράμματα ο άξονας x να έχει τις μονάδες σε αύξουσα τάση προς τα δεξιά και ο άξονας y να έχει τέτοια κλίμακα που να επιτρέπει την ευκρινή απεικόνιση του φάσματος.

γ) Να θεωρήσετε ότι έχετε διάλυμα β-καροτενίου συγκέντρωσης $(AM) \times 10^{-8} M$ σε εξάνιο. Να αποδώσετε γραφικά το φάσμα διαπερατότητας, $T = T(\lambda/nm)$. Οπτική διαδρομή κυψελίδας: 1 mm.

AM = ο αριθμός μητρώου σας.

δ) Ποιά είναι η τιμή του ϵ για μονοχρωματική ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίου 3 eV;

10. AtΦX_Κεφ.11_Ασκήσεις 11A.7 – 11A.17 [AtΦX-2014_Κεφ.13_Ασκήσεις 13.1 – 13.8]

11. AtΦX_Κεφ.11_Προβλήματα 11A.1, 11A.3 [AtΦX-2014_Κεφ.13_Πρόβλημα 13.4]

12. Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 7 \mu m$ απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση $4 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 2,8 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$),

β) CFC-14 σε μερική πίεση $3 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 1,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) (ER P19.19)

13. Μέτρηση απορροφητικότητας, A, διαλύματος οργανικής ένωσης σε νερό, διεξάγεται σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Η τιμή του συντελεστή απορρόφητικότητας στα 600 nm είναι ϵ_{600} και η διαπερατότητα $T_{600} = 10\%$. Αν στα 300 nm, $\epsilon_{300} = 2 \times \epsilon_{600}$ τότε ισχύει :

A $T_{300} = 20\%$

B $T_{300} = 5\%$

Γ $T_{300} = (T_{600})^{1/2}$

Δ $T_{300} = (T_{600})^2$

E κανένα από τα ανωτέρω

14. Διάλυμα β-καροτενίου σε εξάνιο εμφανίζει απορροφητικότητα, $A = 0,27$ σε $\lambda = 450 \text{ nm}$. Αν η συγκέντρωση είναι $C = 10 \mu M$ και η οπτική διαδρομή της κυψελίδας $b = 2 \text{ mm}$ τότε ο συντελεστής απορροφητικότητας είναι :

A $\epsilon = 1,35 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

B $\epsilon = 2,70 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Γ $\epsilon = 1,35 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Δ $\epsilon = 5,40 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

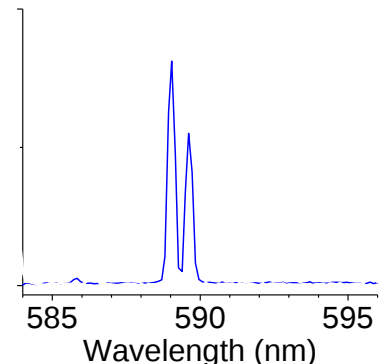
E κανένα από τα ανωτέρω

Συντελεστές Einstein, Φαινόμενο Doppler, Μορφή (προφίλ) και εύρος φασματικών γραμμών³

15. Να υπολογίσετε το λόγο των συντελεστών Einstein για αυθόρμητη και εξαναγκασμένη εκπομπή (A/B) για τις παρακάτω μεταβάσεις στα: α) 70.8 pm (ακτίνες X) β) 500 nm (ορατό), γ) 3000 cm^{-1} (υπέρυθρο) δ) 500 MHz (ραδιοσυχνότητες) ε) 3,0 cm (μικροκύματα). (AdP 13.1a, 13.1b)

³ Οι Ασκήσεις 12-20 μας εξοικειώνουν με τη σημασία των συντελεστών Einstein και το προφίλ των φασματικών γραμμών καθώς και τους παράγοντες που προσδιορίζουν το εύρος των φασματικών γραμμών.

16. Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης η οποία δίνει γραμμή φασματικού εύρους:
α) $0,1 \text{ cm}^{-1}$, β) 1 cm^{-1} , γ) 100 MHz .
17. α) Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης του Na ($\lambda_0 = 589,157 \text{ nm}$, $^2P_{3/2}$) με βάση το συντελεστή Einstein για την αυθόρμητη εκπομπή, A_{21} .
β) Να προσδιορίσετε το φασματικό εύρος της γραμμής λόγω φυσικής διαπλάτυνσης.
γ) Να προσδιορίσετε τη διαπλάτυνση της ίδιας γραμμής εξαιτίας του φαινομένου Doppler σε φάσμα εκπομπής, που καταγράφεται από δείγμα αερίου Na σε θερμοκρασία $T=500 \text{ K}$.
18. Να δείξετε ότι η φασματική μετατόπιση Doppler εκφράζεται προσεγγιστικά ως: $\nu = \nu_0(1 \pm v/c)^{-1}$, όταν $v \ll c$.
19. Φασματική γραμμή εκπεμπόμενη από το διεγερμένο ιόν $^{48}\text{Tl}^{8+}$, προερχόμενη από μακρινό άστρο, εμφανίζει μετατόπιση από τα $654,2 \text{ nm}$ στα 706 nm , ενώ η διαπλάτυνση της είναι $61,8 \text{ pm}$. Να υπολογισθεί η ταχύτητα απομάκρυνσης του άστρου και η θερμοκρασία στην επιφάνειά του.
20. Οδηγός οχήματος δικαιολογούμενος σε τροχαίο που του επιδίδει κλήση παραβίασης κόκκινου σηματοδότη (έστω $\lambda = 660 \text{ nm}$) επικαλείται τη μετατόπιση Doppler ως το αίτιο σύμφωνα με το οποίο αντιλήφθηκε το χρώμα του σηματοδότη ως πράσινο (έστω $\lambda = 560 \text{ nm}$). Να σχολιάσετε.
21. Το προφίλ φασματικής γραμμής ατομικής εκπομπής δίδεται από την ακόλουθη καμπύλη Lorentz (Lorentzian line-shape): $I(\omega) = (\gamma/2\pi) [(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2]^{-1}$ όπου ω : γωνιακή συχνότητα, $\gamma = 2/\tau$ και τ : χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης.
α) Να προσδιορίσετε τη συχνότητα στην οποία η φασματική καμπύλη εμφανίζει μέγιστο και το εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (fwhm: full width at half maximum).
β) Να εκφράσετε το προφίλ της γραμμής ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ . ($\omega = 2\pi c/\lambda$).
γ) Στη συνέχεια να παραστήσετε γραφικά (Graph, Origin, Excel, ...) το φάσμα εκπομπής, $I=I(\lambda/\text{nm})$ της διπλής κίτρινης γραμμής εκπομπής του Na ($\lambda_1 = 589,157 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 589,759 \text{ nm}$) θεωρώντας $\tau = 100 \text{ ns}$.
(Υπόδειξη: να λάβετε 1000 σημεία στην περιοχή $587,5\text{-}592,5 \text{ nm}$).



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ από το CHEM³.

Παράδειγμα 3.1 Αλληλομετατροπή μήκους κύματος και συχνότητας

Ποια είναι η συχνότητα ερυθρού (κόκκινου) φωτός με μήκος κύματος 680 nm;

Στρατηγική

Χρησιμοποιήστε την Εξίσωση 3.1, $c = \lambda\nu$, και αναδιατάξτε την για να υπολογίσετε τη συχνότητα, ν . Η τιμή της συχνότητας θα έχει μονάδες **hertz**.

Λύση

Η σχέση 3.1 δίνει:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = 680 \text{ nm} = 680 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές στην εξίσωση

$$\nu = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{680 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$= 4,41 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4,41 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Ερώτηση

Ο σταθμός Radio 5 στη Βρετανία εκπέμπει σε συχνότητα 909 kHz. Σε ποιο μήκος κύματος αντιστοιχεί η συχνότητα αυτή;



Παράδειγμα 3.2 Μετατροπή συχνότητας σε ενέργεια

Ποια είναι η ενέργεια ενός γραμμομορίου φωτονίων κόκκινου φωτός με συχνότητα $4,41 \times 10^{14} \text{ Hz}$;

Στρατηγική

Χρησιμοποιήστε την Εξίσωση 3.2 για να προσδιορίσετε την ενέργεια ενός φωτονίου. Πολλαπλασιάστε την τιμή αυτή με τον αριθμό του Avogadro για να υπολογίσετε την ενέργεια ενός γραμμομορίου φωτονίων. (Ο αριθμός οντοτήτων σε ένα mole δίδεται από τη σταθερά του Avogadro, N_A , βλ. Ενότητα 1.3.)

Λύση

Η σχέση 3.2 δίνει:

$$E = h\nu \text{ (η σταθερά του Planck, } h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s)} \quad (3.2)$$

$$E = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (4,41 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 2,92 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Αυτή είναι η ενέργεια ενός φωτονίου.

Πολλαπλασιάστε με τον αριθμό του Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) για να υπολογίσετε την ενέργεια ενός mole φωτονίων. Έτσι

$$\begin{aligned} E &= (2,92 \times 10^{-19} \text{ J}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 176\,000 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 176 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ερώτηση

Ποια είναι η ενέργεια ενός γραμμομορίου φωτονίων στα μικροκύματα με συχνότητα 909 kHz;

Λυμένο παράδειγμα από το βιβλίο 'Basic Atomic and Molecular Spectroscopy', J. M. Hollas, Tutorial Chemistry Texts, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2002)

Worked Problem 8.1

Q At a wavenumber of $33\,400 \text{ cm}^{-1}$ a sample, contained in a cell $6.45 \times 10^{-3} \text{ m}$ long, absorbs 76.4% of the incident radiation. The sample is in the liquid phase in solution with a concentration of $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. What is the value of the molar absorption coefficient, with units of $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$?

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \quad I_0/I &= 100/(100 - 76.4) = 4.237 \\ \therefore A &= \log_{10}(I_0/I) = 0.627 \\ \therefore \epsilon &= 0.627/1.76 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 0.645 \text{ cm} \\ &= 5520 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

=====

ΑΣΚΗΣΗ 12 (Νόμος Beer-Lambert)

Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 7 \mu\text{m}$ απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

- α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση $4 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 2,8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$),
β) CFC-14 σε μερική πίεση $3 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 1,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$) (ER P19.18)

Από τη βασική σχέση του Νόμου του Beer έχουμε $-\ln T = \ln(I_0/I) = \sigma N \ell$

Προσαρμόζοντας τις ποσότητες σ , N , ℓ στο πρόβλημα (και στις αντίστοιχες μονάδες) έχουμε:

ℓ : οπτική διαδρομή σε μονάδες cm.

N : αριθμητική πυκνότητα απορροφητών (molecules/cm³)

$N = N_A(n/V) = N_A(p_i/RT)$, όπου n : αριθμός mol και p_i : μερική πίεση απορροφητή στην ατμόσφαιρα.

Οπότε : $\ln(I_0/I) = \ln 10 \log(I_0/I) = \ln 10 \sigma N_A(p_i/RT) \ell = (\ln 10 \sigma N_A/RT) p_i \ell = \epsilon p_i \ell \Rightarrow \ell = -\log T / \epsilon p_i$
όπου ϵ : συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας σε μονάδες $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$.

Απορρόφηση σε ποσοστό 95% (δηλ. σε κλάσμα 0.95) σημαίνει: $-\log T = \log(I_0/I) = \log(I_0/0.05 I_0) = 1.3$.

(Προσοχή: η «απορρόφηση ακτινοβολίας σε ποσοστό» 95% δεν σημαίνει απορρόφηση $A=0.95$).

α) $\ell = -\log T / \epsilon p_i = [1.3 / (2.8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1})(4 \times 10^{-6} \text{ bar}(1\text{atm}/1.01325\text{bar}))] = 1.2 \times 10^5 \text{ cm} = 1.2 \text{ km}$.

β) $\ell = -\log T / \epsilon p_i = [1.3 / (1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1})(3 \times 10^{-6} \text{ bar}(1\text{atm}/1.01325\text{bar}))] = 0.4 \times 10^3 \text{ cm} = 4 \text{ m}$.