ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048) - ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 1: Εισαγωγικά περί φασματοσκοπίας

Χαρακτηριστικά Η/Μ ακτινοβολίας[1]

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:

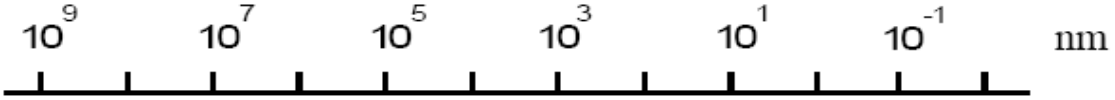
   (i) φως μήκους κύματος λ(nm) ίσου με τον αριθμό μητρώου σας (ΑΜ) : ΑΜ → λ = …….nm

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

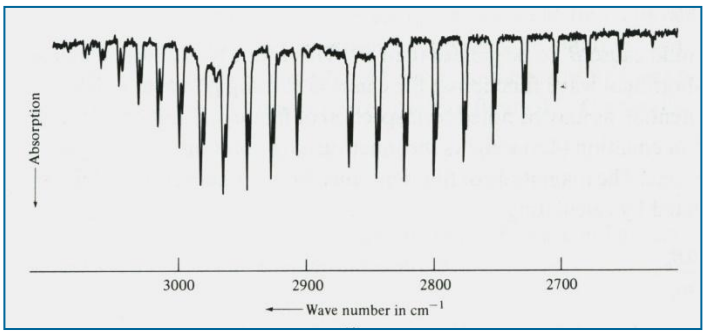
   ΑΜ → ν = ……. MHz → λ = ……nm

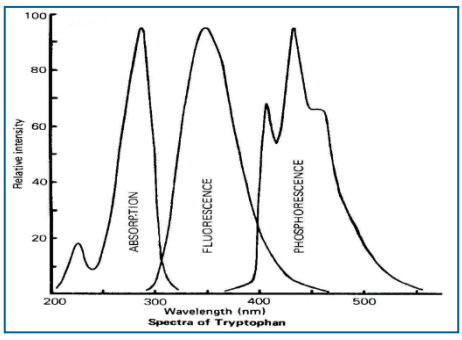
   (iii) Ακτίνες Χ

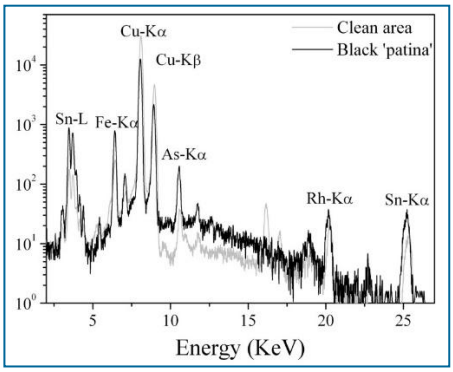
   (iv) φως ενέργειας φωτονίου σε eV ίσης με ΑΜx10^{-3}. ΑΜ x10^{-3} → E = ……. eV λ = …….nm

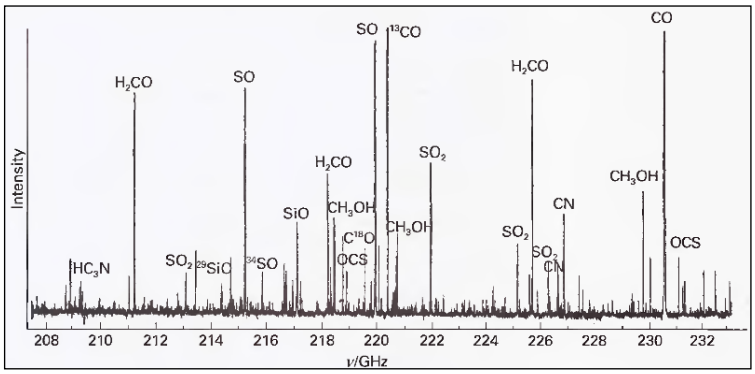


2. Τα ακόλουθα φάσματα συζητήθηκαν περιληπτικά στο μάθημα.









Για το καθένα από αυτά να συμπληρώσετε τον παρακάτω πίνακα.

	Αριστερό άκρο άξονα x	Δεξιό άκρο άξονα x
nm		
Hz		
cm^{-1}		
eV		

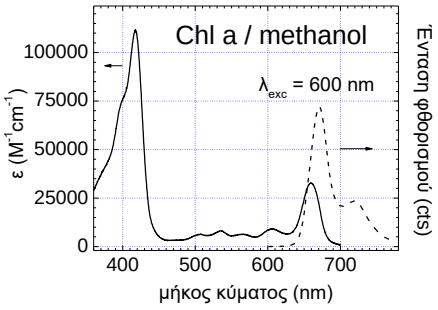
[1] Οι Ασκήσεις 1-5 μας εξοικειώνουν με υπολογισμούς σχετικούς με τα βασικά χαρακτηριστικά του φωτός (μήκος κύματος, συχνότητα, ενέργεια φωτονίου) και τη συσχέτισή τους με τις διάφορες περιοχές του Η/Μ φάσματος άρα και τα είδη αλληλεπιδράσεων φωτός-ύλης. Επίσης μας βοηθούν να αντιληφθούμε μεγέθη που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

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

3. Να υπολογίσετε την αντιστοιχία της μονάδας ενέργειας eV (ηλεκτρονιο-βολτ) με : J (Joule), kJ/mol, kcal/mol, Hz, cm^{-1} (κυματάριθμος), 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. A: ο αριθμός μητρώου σας.
   Να υπολογισθεί ο αριθμός φωτονίων που εκπέμπονται από την πηγή σε ένα δευτερόλεπτο (1 ns = 10^{-9} s) στα 366 nm και 546 nm.
5. Το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται το κίτρινο φώς, λ ≈ 6000 Å, όταν η προσπίπτουσα στον αμφιβληστροειδή ισχύς είναι μεγαλύτερη από 1,8x10^{-18} W. Να υπολογίσετε πόσα φωτόνια προσπίπτουν στον αμφιβληστροειδή ανά δευτερόλεπτο στο όριο αυτό.

Νόμος Beer-Lambert[2]

6. Η απορροφητικότητα (A) διαλύματος οργανικής ένωσης με συγκέντρωση 2,31x10^{-5} M έχει τιμή 0,832 στα 266 nm. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ε) με δεδομένο οτι η κυψελίδα έχει οπτικό πάχος ℓ = 1 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-a σε διαλύτη μεθανόλη να προσδιορίσετε :
   (i) την τιμή του συντελεστή απορρόφησης στο μέγιστο του φάσματος, λ = 418 nm (αβεβαιότητα ± 5%), (ii) την τιμή της απορροφητικότητας (A) διαλύματος συγκέντρωσης ίσης με τον αριθμό μητρώου σας (AM) σε nM, σε κυψελίδα οπτικού δρόμου b = 5 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, ε ($M^{-1}cm^{-1}$) ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ για το β-καροτένιο.
   α) Να κάνετε τη γραφική παράσταση του φάσματος απορρόφησης, ε = ε(λ/nm), του β-καροτένιου στην περιοχή 335 – 565 nm.
   β) Στη συνέχεια να αναπαραστήσετε το φάσμα ως ε = ε ($\tilde{\nu}$/cm^{-1}) στην αντίστοιχη περιοχή. Να σημειώσετε σε πίνακα τις τιμές (ν/cm^{-1}) στις οποίες εμφανίζονται τοπικά μέγιστα στο φάσμα.

[2] Οι Ασκήσεις 6-12 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 N. 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 οτι έχετε διάλυμα β-καροτένιου συγκέντρωσης (ΑΜ)x10^{-8}M σε εξάνιο. Να αποδώσετε γραφικά το φάσμα διαπερατότητας, T = T(λ/nm). Οπτική διαδρομή κυψελίδας: 1 mm.

ΑΜ = 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 λ = 7 μm απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

    α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση 4x10^{-6} bar (ε(λ) = 2,8 $cm^{-1}atm^{-1}$),

    β) CFC-14 σε μερική πίεση 3x10^{-6} bar (ε(λ) = 1,1X10^3 $cm^{-1}atm^{-1}$)
13. Μέτρηση[3] 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, $\varepsilon_{300} = 2\times\varepsilon_{600}$ τότε ισχύει :

    A. T_{300} = 20%, B. T_{300} = 5%, Γ. $T_{300} = (T_{600})^{1/2}$, Δ. $T_{300} = (T_{600})^2$
14. Διάλυμα β-καροτενίου σε εξάνιο εμφανίζει απορροφητικότητα, A = 0,27 σε λ = 450 nm. Αν η συγκέντρωση είναι C = 10 μM και η οπτική διαδρομή της κυψελίδας b = 2 mm τότε ο συντελεστής απορροφητικότητας είναι :

    A. ε = 1,35×10^5 $M^{-1}cm^{-1}$, B. ε = 2,70×10^5 $M^{-1}cm^{-1}$, Γ. ε = 1,35×10^6 $M^{-1}cm^{-1}$, Δ. ε = 5,40×10^5 $M^{-1}cm^{-1}$

<u>Συντελεστές Einstein, Φαινόμενο Doppler, Μορφή (προφίλ) και εύρος φασματικών γραμμών[4]</u>

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)
16. Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης η οποία δίνει γραμμή φασματικού εύρους: α) 0,1 cm^{-1}, β) 1 cm^{-1}, γ) 100 MHz.
17. α) Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης του Na (λ_o = 589,157 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 αέριου Na σε θερμοκρασία T=500 K.
18. Να δείξετε οτι η φασματική μετατόπιση Doppler εκφράζεται προσεγγιστικά ως : $\nu = \nu_o(1\pm\upsilon/c)^{-1}$, όταν $\upsilon << c$.

[3] Οι Ασκήσεις 13 και 14 είναι αντιπροσωπευτικές ερωτήσεων πολλαπλής επιλογής παρόμοιες με εκείνες που θα κληθείτε να αντιμετωπίσετε στις εξετάσεις προόδου.

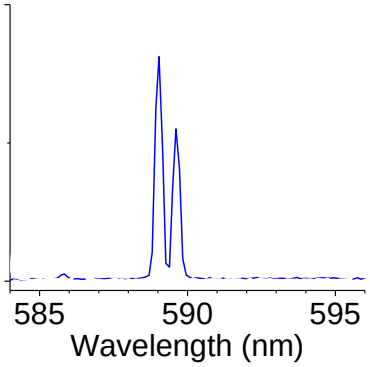
[4] Οι Ασκήσεις 15-23 μας εξοικειώνουν με τη σημασία των συντελεστών Einstein και το προφίλ των φασματικών γραμμών καθώς και τους παράγοντες που προσδιορίζουν το εύρος των φασματικών γραμμών.

19. Φασματική γραμμή εκπεμπόμενη από το διεγερμένο ιόν $^{48}Ti^{8+}$, προερχόμενη από μακρινό άστρο, εμφανίζει μετατόπιση από τα 654,2 nm στα 706 nm, ενώ η διαπλάτυνση της είναι 61,8 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 λ = 660 nm) επικαλείται τη μετατόπιση Doppler ως το αίτιο σύμφωνα με το οποίο αντιλήφθηκε το χρώμα του σηματοδότη ως πράσινο (έστω λ = 560 nm). Να σχολιάσετε.
21. Το προφίλ φασματικής γραμμής ατομικής εκπομπής δίδεται από την ακόλουθη καμπύλη Lorentz (Lorentzian line-shape) : $I(\omega) = (\gamma/2\pi)\,[(\omega-\omega_o)^2+(\gamma/2)^2]^{-1}$ 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(λ/nm) της διπλής κίτρινης γραμμής εκπομπής του Na (λ_1 = 589,157 nm , λ_2 = 589,759 nm) θεωρώντας τ = 100 ns. (Υπόδειξη: να λάβετε 1000 σημεία στην περιοχή 587,5-592,5 nm).



22. Τα μόρια ενός υγρού υφίστανται περίπου $1x10^3$ κρούσεις ανά δευτερόλεπτο. Αν υποτεθεί οτι α) κάθε κρούση είναι ικανή να απενεργοποιήσει δονητικά το μόριο ή β) μία στις 100 κρούσεις οδηγεί σε αποδιέγερση, να υπολογίσετε το πλάτος (σε cm^{-1}) των δονητικών μεταβάσεων του μορίου.
23. Η συχνότητα κρούσεων, z, αερίου μορίου μάζας m, σε πίεση p δίνεται από τη σχέση :
    $z = 4\sigma(kT/\pi m)^{1/2}\,(p/kT)$, όπου σ: ενεργός διατομή κρούσεων και k: σταθερά Boltzmann.
    Να προτείνετε μια έκφραση για το χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης όπως αυτός προσδιορίζεται παρουσία κρούσεων, υποθέτοντας οτι κάθε κρούση είναι ενεργή (δηλ. οδηγεί σε αποδιέγερση). Να προσδιορίσετε το εύρος περιστροφικής μετάβασης στο HCl (σ = 0,30 nm^2) σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1.0 atm. Σε ποια τιμή πρέπει να μειωθεί η πίεση έτσι ώστε η διαπλάτυνση λόγω κρούσεων να είναι λιγότερο σημαντική από τη διαπλάτυνση Doppler;
    Υπόδειξη: Οι περιστροφικές μεταβάσεις παρατηρούνται στην περιοχή 5-500 cm^{-1}.

==========

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:

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

$c = 2{,}998 \times 108\ \text{m s}^{-1}$
$\lambda = 680\ \text{nm} = 680 \times 10^{-9}\ \text{m}$

Αντικαθιστώντας τις τιμές στην εξίσωση

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

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

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 $4{,}41 \times 10^{14}$ 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:

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

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

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

$$E = (2{,}92 \times 10^{-19}\ \text{J}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})$$

$$= 176\,000\ \text{J mol}^{-1}$$

$$= 176\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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

A $I_0/I = 100/(100 - 76.4) = 4.237$

$\therefore A = \log_{10}(I_0/I) = 0.627$

$\therefore \varepsilon = 0.627/1.76 \times 10^{-4}\ \text{mol dm}^{-3} \times 0.645\ \text{cm}$

$= 5520\ \text{mol}^{-1}\ \text{dm}^3\ \text{cm}^{-1}$

==========

ΑΣΚΗΣΗ 12 (Νόμος Beer-Lambert)

Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος λ = 7 μm απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση $4x10^{-6}$ bar ($\varepsilon(\lambda) = 2,8$ $cm^{-1}atm^{-1}$),

β) CFC-14 σε μερική πίεση $3x10^{-6}$ bar ($\varepsilon(\lambda) = 1,1X10^3$ $cm^{-1}atm^{-1}$) (ER P19.18)

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

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

ℓ : οπτική διαδρομή σε μονάδες cm.

N : αριθμητική πυκνότητα απορροφητών ($molecules/cm^3$)

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

Οπότε : $\ln(I_o/I) = \ln 10 \log(I_o/I) = \ln 10\ \sigma N_A(p_i/RT)\ \ell = (\ln 10\ \sigma N_A/RT)\ p_i\ \ell = \varepsilon\ p_i\ \ell \Rightarrow \ell = -\log T/\varepsilon\ p_i$

όπου ε : συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας σε μονάδες $cm^{-1}atm^{-1}$.

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

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

α) $\ell = -\log T/\varepsilon\ p_i = [1.3/(2.8\ cm^{-1}atm^{-1})(4x10^{-6}\ bar(1atm/1.01325bar) = 1.2x10^5\ cm = 1.2\ km.$

β) $\ell = -\log T/\varepsilon\ p_i = [1.3/(1.1X10^3\ cm^{-1}atm^{-1})(3x10^{-6}\ bar(1atm/1.01325bar) = 0.4x10^3\ cm = 4\ m.$

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)