

Φασματομετρικές Τεχνικές

➤ **Φασματοσκοπία:** γενικός όρος για την επιστήμη, η οποία ασχολείται με την αλληλεπίδραση διάφορων τύπων ακτινοβολίας με την ύλη.

➤ φασματομετρικές τεχνικές: αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία.

➤ Αρχικά, από ιστορική άποψη, ενδιέφερε η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη, αλλά σήμερα η έννοια της φασματοσκοπίας έχει διευρυνθεί και περιλαμβάνει φαινόμενα αλληλεπίδρασης της ύλης και με άλλες μορφές ενέργειας.

Παραδείγματα: οι αλληλεπιδράσεις ιόντων ή ηλεκτρονίων με την ύλη.

Θα ασχοληθούμε ειδικότερα με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με τα άτομα και μόρια

Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας με **φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες** ή άλλου τύπου ηλεκτρονικές διατάξεις.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν απαιτεί για τη διάδοσή της υλικό μέσο. Διαδίδεται και στο κενό (αντίθετο κυματικό φαινόμενο: ήχος).

- κλασικό ημιτονικό (κυματικό) μοντέλο (μήκος κύματος, συχνότητα, ταχύτητα και ένταση): περιγράφει πολλές από τις ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
- *Κυματικό μοντέλο*: αδυνατεί να ερμηνεύσει φαινόμενα τα οποία συνδέονται με την απορρόφηση και την εκπομπή της ακτινοβολούμενης ενέργειας.
- *Σωματιδιακό μοντέλο*: η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία θεωρείται ως ένα ρεύμα διακριτών σωματιδίων - κυματικών πακέτων ενέργειας που ονομάζονται *φωτόνια* (photons) με ενέργεια ανάλογη προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας.
- Η δισυπόστατη κατάσταση “κύμα-σωματίδιο” είναι συμπληρωματική και εκλογικεύεται πλήρως με την κυματομηχανική (δυϊσμός κύματος-σωματιδίου του φωτός).
- Αλληλεπίδραση που επικρατεί η κυματική φύση (διάθλαση κλπ)
- Αλληλεπίδραση που επικρατεί η σωματιδιακή φύση (απορρόφηση, εκπομπή)

ΚΥΜΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

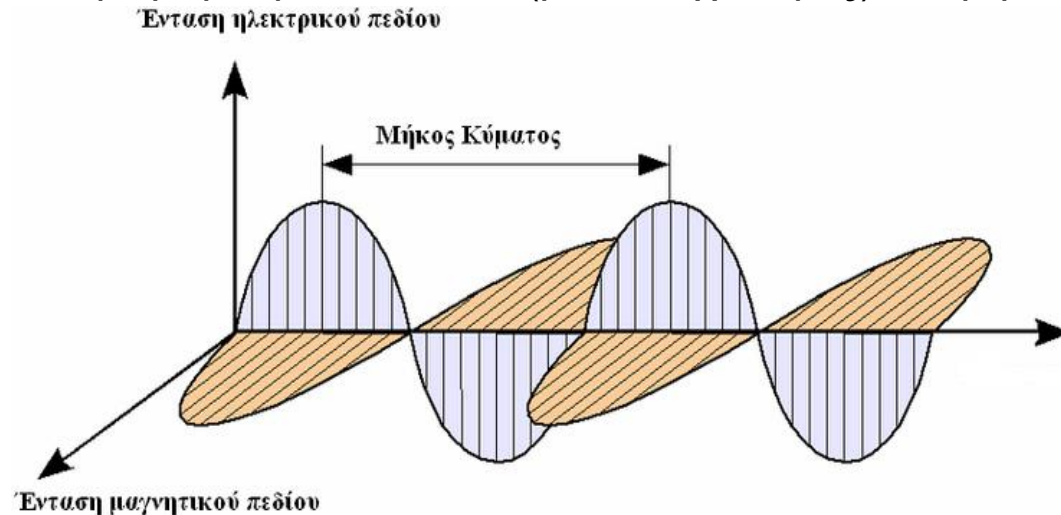
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, που συνυπάρχουν σε φάση ως ημιτονικές ταλαντώσεις κάθετα η μία προς την άλλη προς την κατεύθυνση της διάδοσης της ακτινοβολίας.

Επίπεδα πολωμένη: οι ταλαντώσεις πραγματοποιούνται σε ένα επίπεδο.

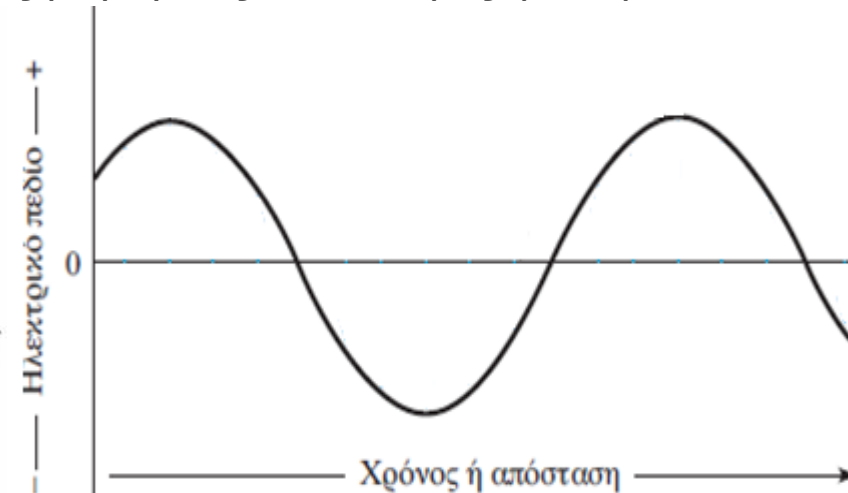
Τετμημένη γραφήματος: ο χρόνος που χρειάζεται για να περάσει από ένα ορισμένο σημείο στον χώρο ή η απόσταση που διανύει η ακτινοβολία σε καθορισμένο χρόνο.

Το ενδιαφέρον μας θα επικεντρωθεί μόνο στο ηλεκτρικό πεδίο. Είναι υπεύθυνο για τα περισσότερα φαινόμενα που ενδιαφέρουν (διαπερατότητα, ανάκλαση, διάθλαση, απορρόφηση ακτινοβολίας).

Η μαγνητική συνιστώσα: (ραδιοσυχνότητες) - πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR).



(α)

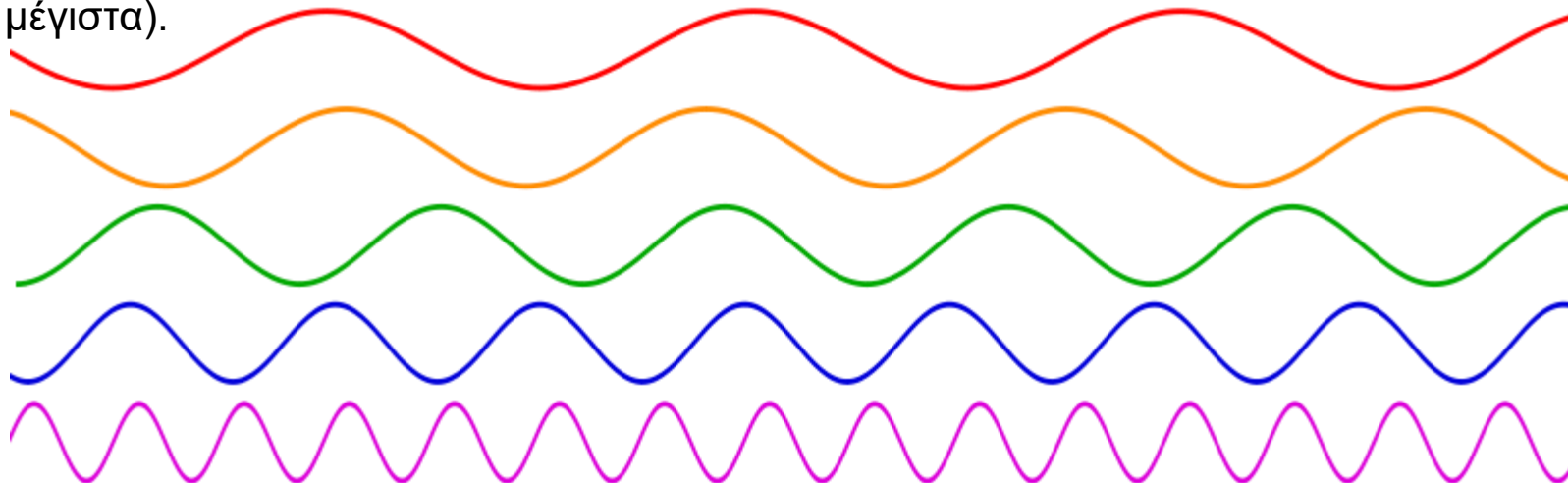
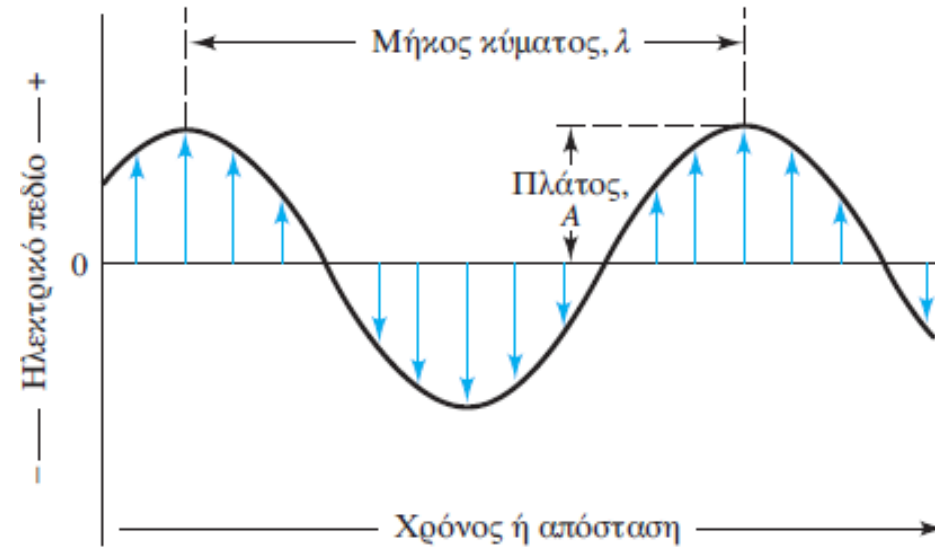


(β)

Μονοχρωματική δέσμη, πολωμένη σε επίπεδο: (α) ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το καθένα σε ορθή γωνία ως προς το άλλο και κατεύθυνση διάδοσης, (β) δισδιάστατη παράσταση του ηλεκτρικού διανύσματος.

Κυματικές παράμετροι

- Πλάτος ή ένταση A ημιτονικού κύματος: μήκος του ηλεκτρικού διανύσματος στο μέγιστο του κύματος.
- Περίοδος p ακτινοβολίας: ο χρόνος σε δευτερόλεπτα μεταξύ των μεγίστων ή ελαχίστων του κύματος.
- Συχνότητα ν ή (f) : αριθμός των ταλαντώσεων (ή κύκλων) ανά δευτερόλεπτο $= 1/p$.
- Μήκος κύματος λ : η γραμμική απόσταση μεταξύ δύο ισοδύναμων σημείων σε συνεχόμενα κύματα (π.χ. συνεχόμενα ελάχιστα ή μέγιστα).



Ημιτονικά κύματα διαφορετικών συχνοτήτων

Κυματικές παράμετροι

➤ ταχύτητα διάδοσης u_i (σε μέτρα ανά δευτερόλεπτο): γινόμενο της συχνότητας (σε κύκλους ανά δευτερόλεπτο) και του μήκους κύματος (σε μέτρα ανά κύκλο):

$$u_i = v \lambda = \frac{\lambda}{p} \quad (\text{θεμελιώδης εξίσωση της κυματικής})$$

➤ Η συχνότητα της δέσμης ακτινοβολίας καθορίζεται από την πηγή και **παραμένει αμετάβλητη**.

Η ταχύτητα της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη σύσταση του υλικού μέσω του οποίου διαδίδεται.

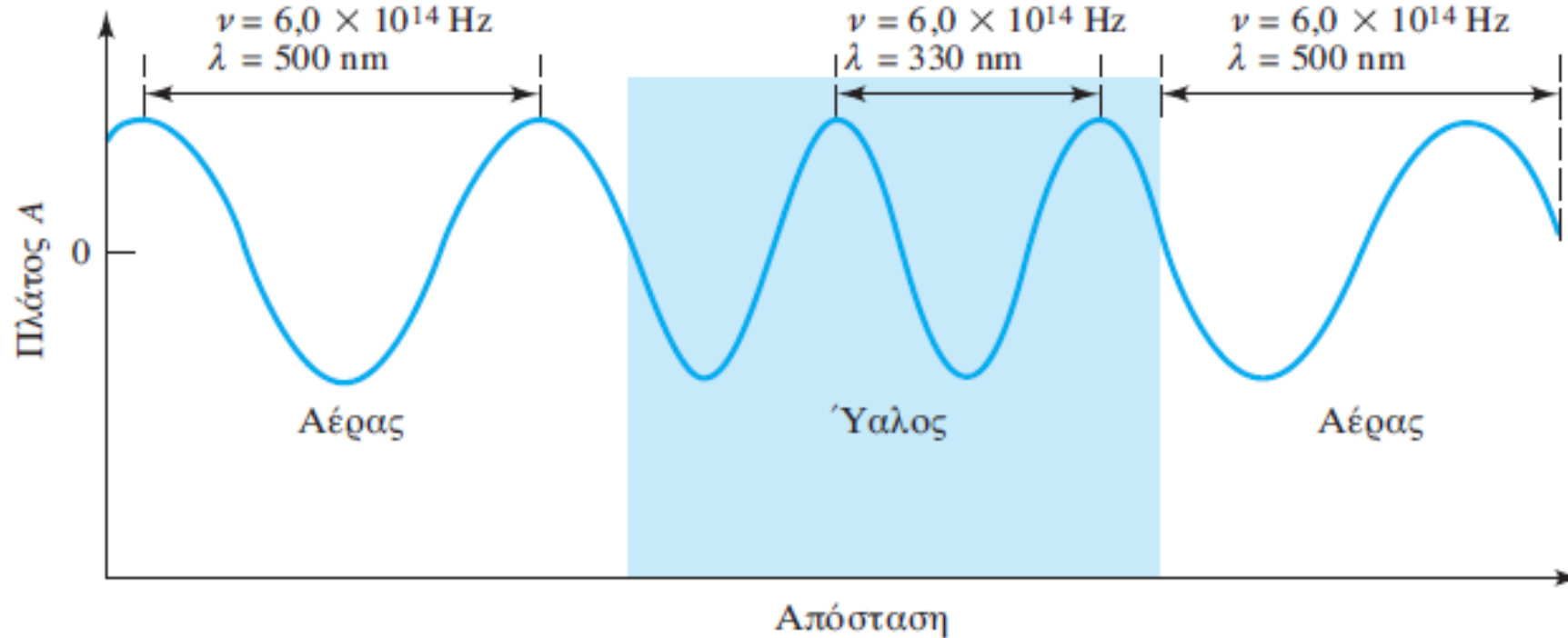
Στο κενό, η ταχύτητα της ακτινοβολίας είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος και αποκτά τη μέγιστη τιμή:

$$c = 2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$$

➤ Η ταχύτητα της ακτινοβολίας στον αέρα διαφέρει ελάχιστα από την τιμή του c (είναι περίπου 0,03 % μικρότερη) και για τον λόγο αυτό για τον αέρα ή το κενό, γράφεται με τρία σημαντικά ψηφία ως:

$$c = v \lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



Επίδραση της αλλαγής μέσου σε μια μονοχρωματική ακτινοβολία

Η συχνότητα είναι σταθερή και καθορίζεται από την πηγή.

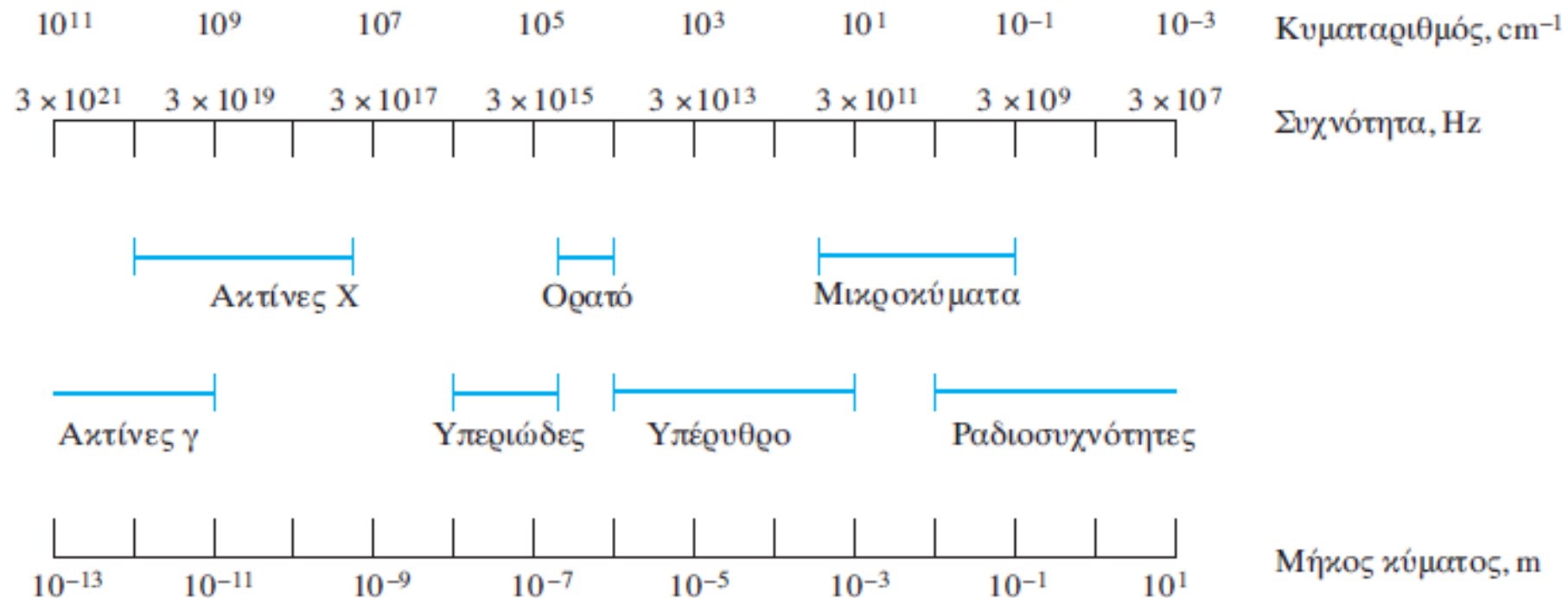
Το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ελαττώνεται, καθώς αυτή διέρχεται από το κενό σε ένα άλλο μέσο.

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

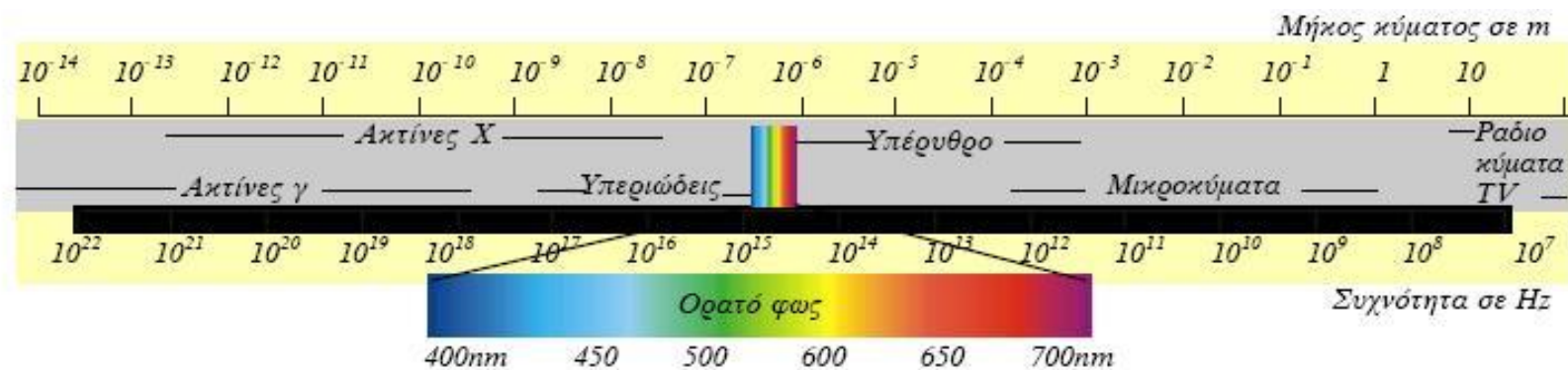
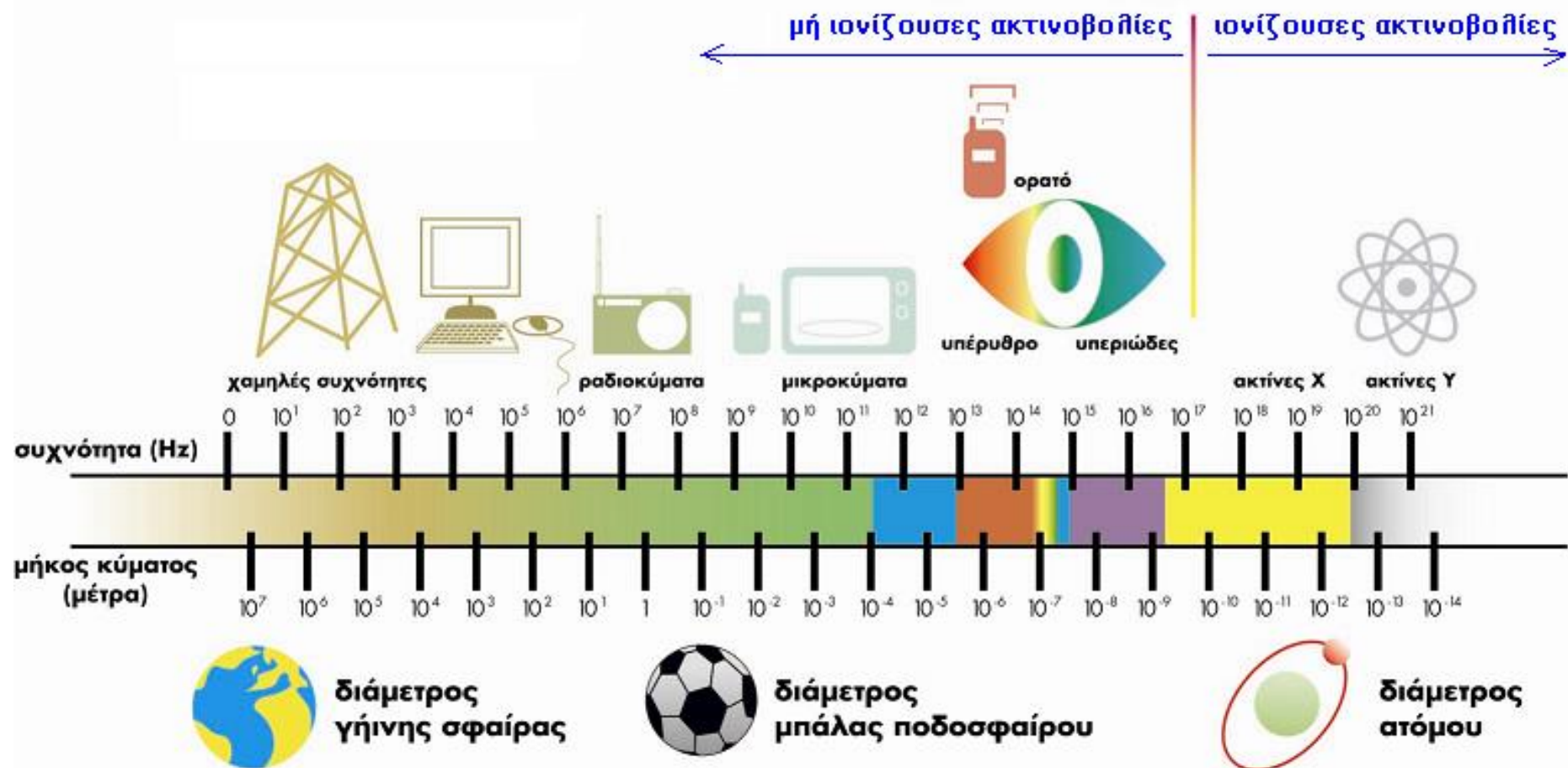
Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει μια τεράστια περιοχή μηκών κύματος και συχνοτήτων (ενεργειών).

Παρατηρήσεις:

- Επικαλύψεις σε ορισμένες περιοχές
- Το τμήμα της ορατής περιοχής του φάσματος είναι πολύ μικρό
- Οι “φασματοχημικές” τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούν ορατή, υπεριώδη και υπέρυθη ακτινοβολία, καλούνται **ΟΠΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ** (το ανθρώπινο μάτι δεν τις βλέπει όλες...).



$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}, 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}, 1 \text{ \mu m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$



Μαθηματική περιγραφή ενός κύματος

Με μεταβλήτη το χρόνο, το κύμα περιγράφεται από την Εξίσωση της ημιτονικής κυματομορφής

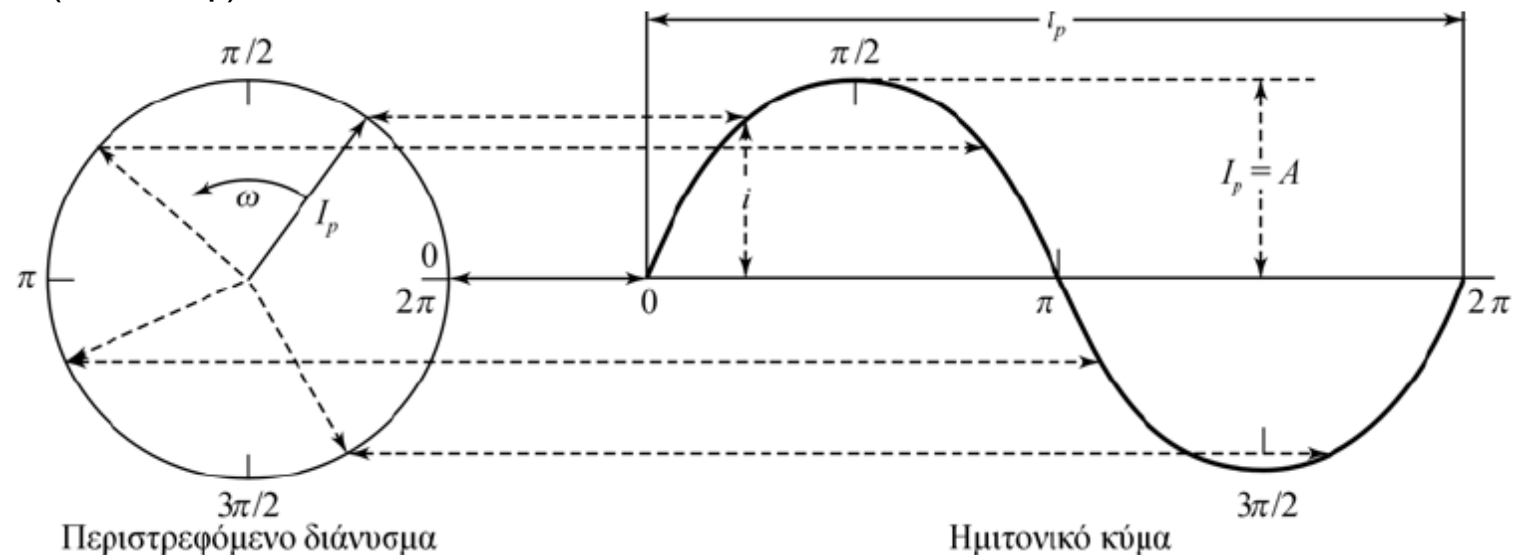
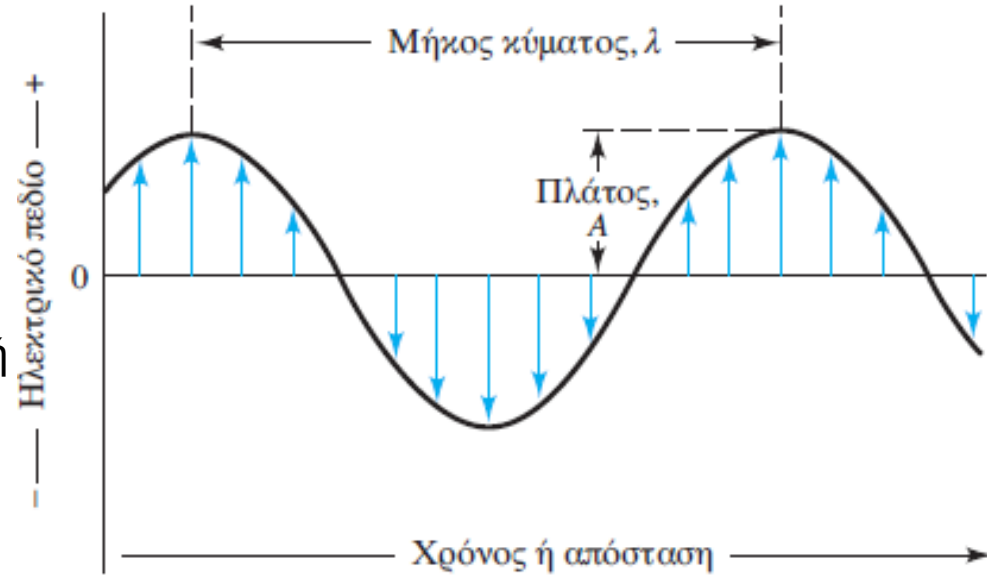
$$y = A \sin(\omega t + \varphi)$$

Y : ηλεκτρικό πεδίο, A : πλάτος ή ενταση ή μέγιστη τιμή του y , t : χρόνος και φ : γωνιακή φάση.

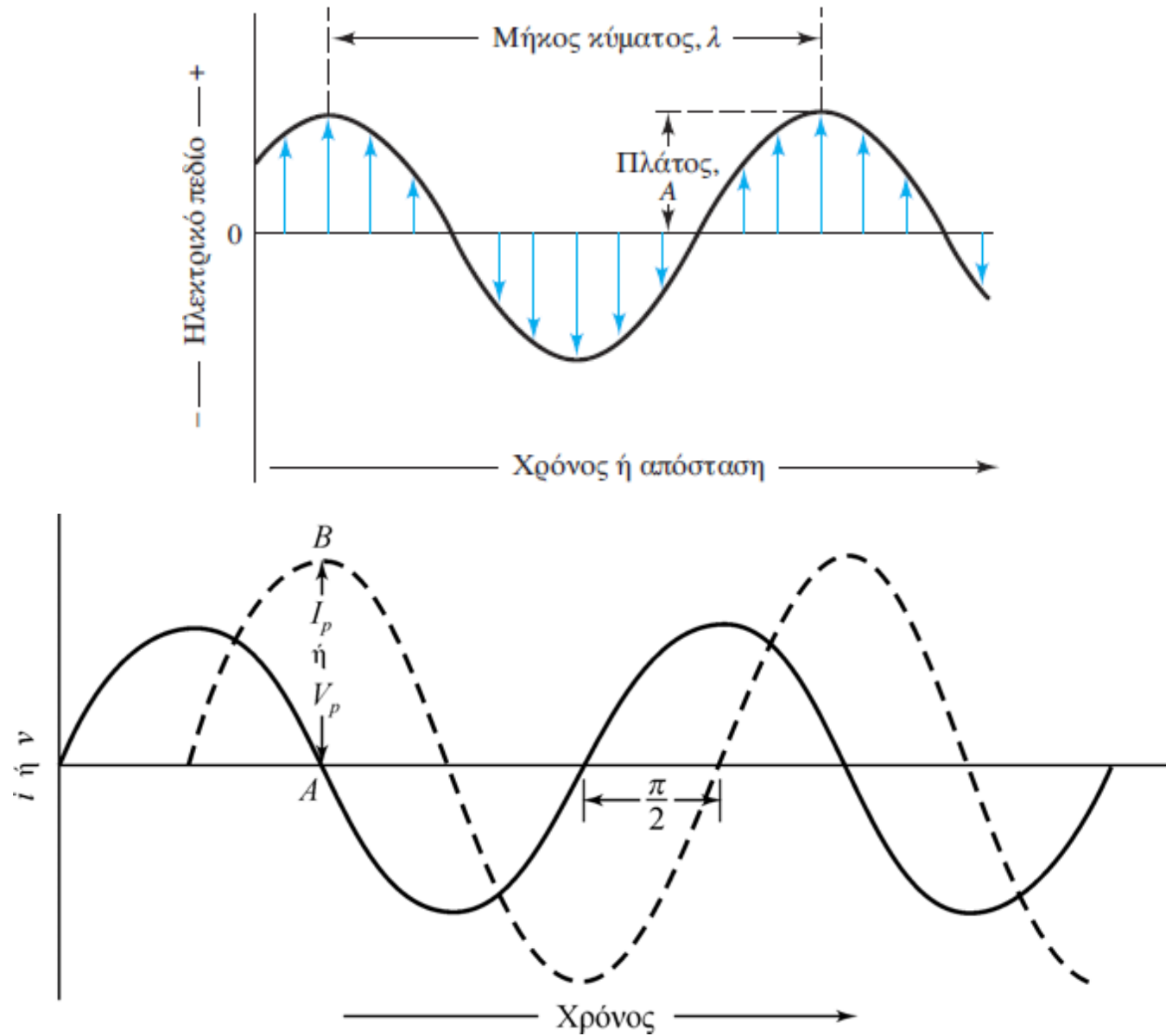
➤ Η γωνιακή ταχύτητα ω του διανύσματος σχετίζεται με την ν της ακτινοβολίας:

$$\omega = 2\pi\nu$$

οπότε: $y = A \sin(2\pi\nu t + \varphi)$



Κύματα "εκτός φάσης"



Ημιτονικά κύματα διαφορετικού πλάτους (I_p ή V_p) και με διαφορά φάσης 90° ή $\pi/2$ ακτινίων.

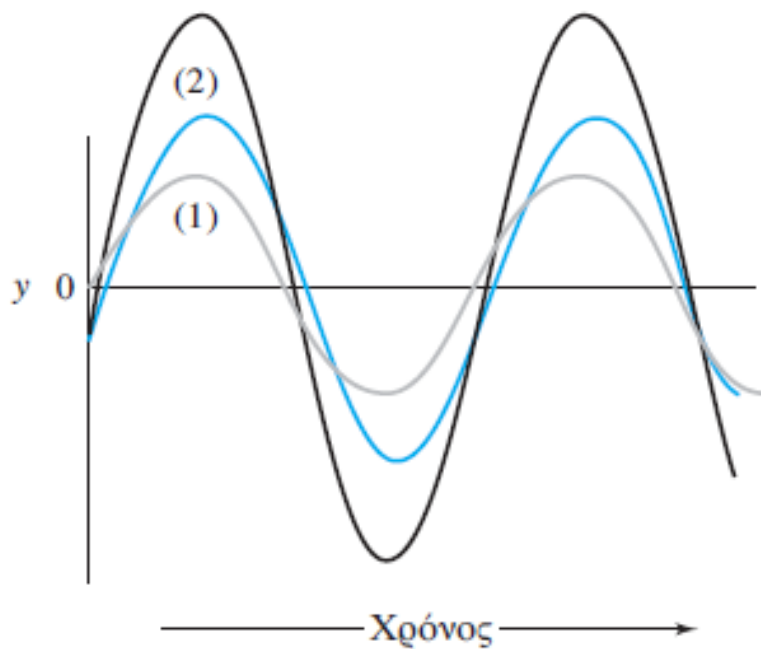
Υπέρθεση (επίθεση) κυμάτων

υπέρθεση (superposition): όταν δύο ή περισσότερα κύματα διασχίζουν τον ίδιο χώρο, δημιουργείται διατάραξη ίση προς το άθροισμα των διαταράξεων των επιμέρους κυμάτων.

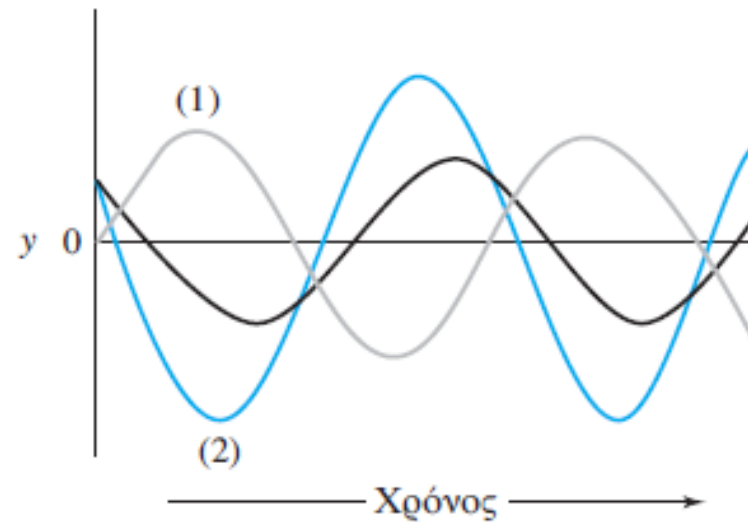
Όταν n ηλεκτρομαγνητικά κύματα, που διαφέρουν ως προς τη συχνότητα, την ένταση και τη γωνιακή φάση, διαπερνούν συγχρόνως ένα σημείο του χώρου, η αρχή της υπέρθεσης μας επιτρέπει να γράψουμε:

$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \varphi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \varphi_2) + \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \varphi_n)$$

όπου y είναι το **αποτελεσματικό πεδίο**.



Εφαρμογή της προηγούμενης εξίσωσης σε δύο κύματα της ίδιας συχνότητας, αλλά με διαφορά στην ένταση και στη διαφορά φάσης. $A_1 < A_2$, $(\varphi_1 - \varphi_2) = -20^\circ$, $\nu_1 = \nu_2$

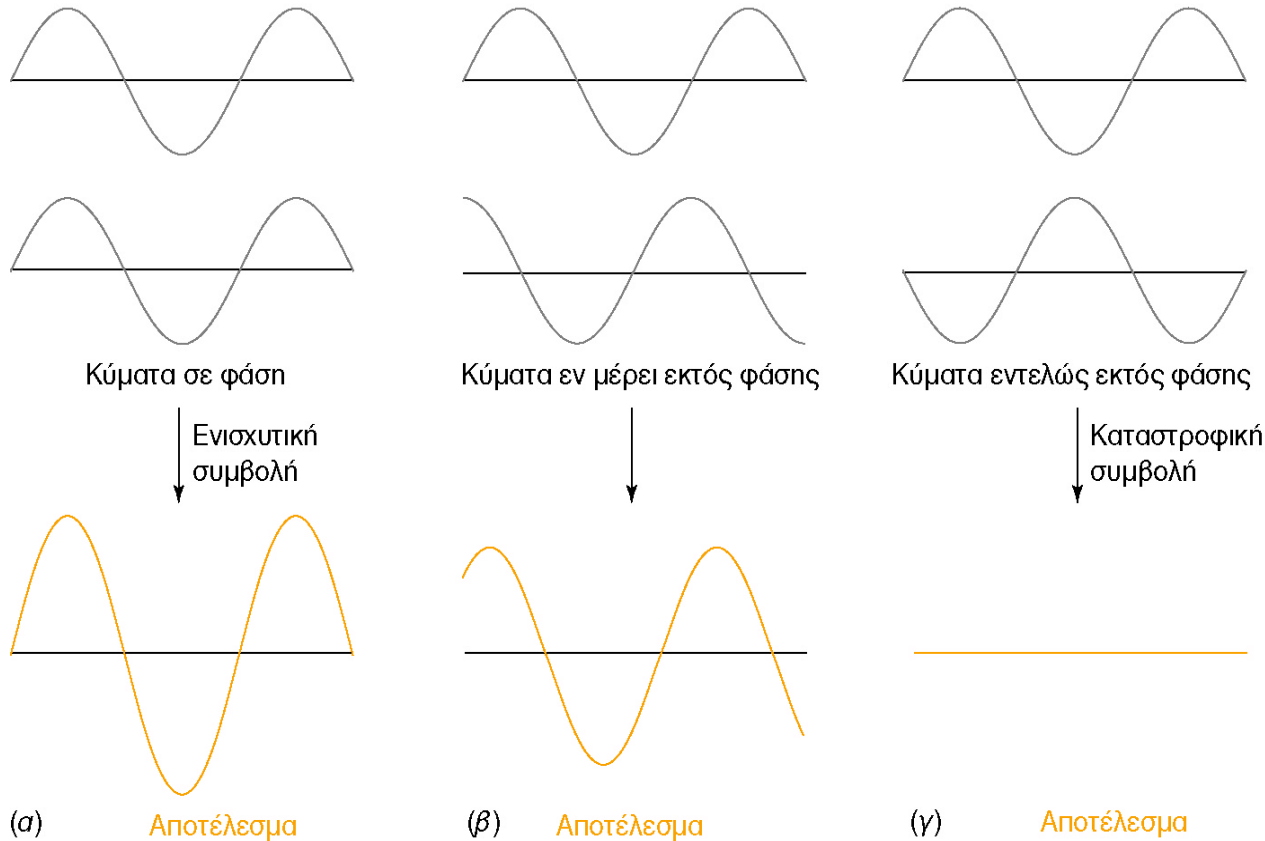


Μεγαλύτερη διαφορά φάσης.
 $A_1 < A_2$, $(\varphi_1 - \varphi_2) = -200^\circ$, $\nu_1 = \nu_2$

Ενισχυτική συμβολή (constructive interference): Το μέγιστο της έντασης εμφανίζεται όταν τα δύο κύματα βρίσκονται στην ίδια φάση (δηλ. όταν η διαφορά φάσης ($\varphi_1 - \varphi_2$) μεταξύ των δύο κυμάτων είναι 0° , 360° ή ακέραιο πολλαπλάσιο των 360°).

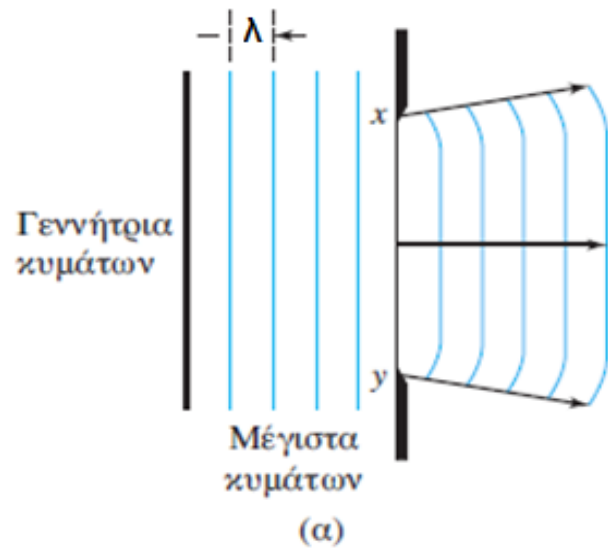
Καταστροφική συμβολή (destructive interference). Η διαφορά φάσης ($\varphi_1 - \varphi_2$) είναι 180° .

Η συμβολή παίζει σημαντικό ρόλο σε αρκετές ενόργανες τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



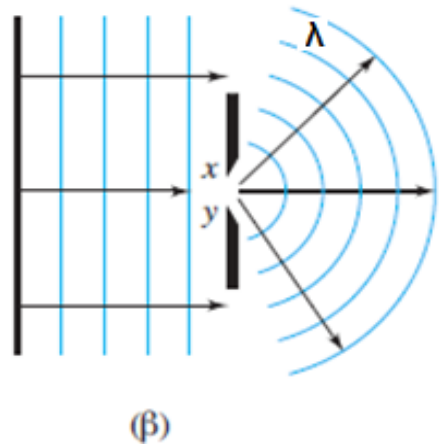
Συμβολή γειτονικών κυμάτων
τα οποία είναι εκτός φάσης κατά (α) 0° , (β) 90°
και (γ) 180° .

Περίθλαση ακτινοβολίας (diffraction): **Συνέπεια της συμβολής**. Μια δέσμη παράλληλων ακτίνων κάμπτεται καθώς διέρχεται μέσω ενός **λεπτού εμποδίου** ή μέσω μιας **πολύ στενής σχισμής**. Είναι το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά συναντάνε ένα εμπόδιο ή μία οπή. **Όλοι οι τύποι της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υφίστανται περίθλαση**.



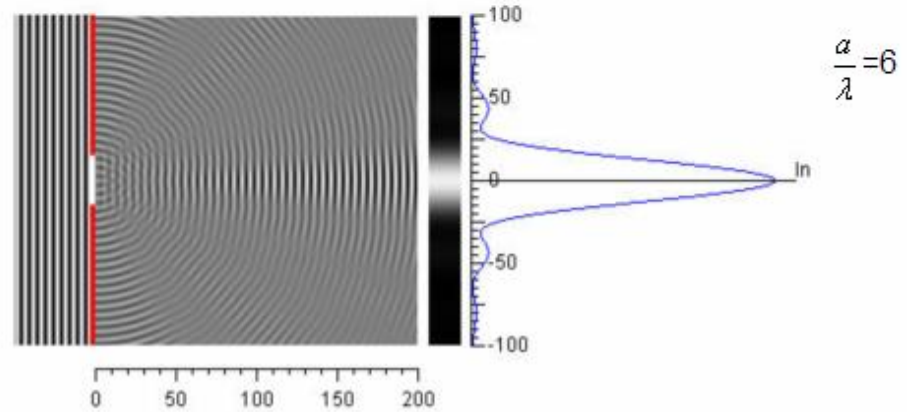
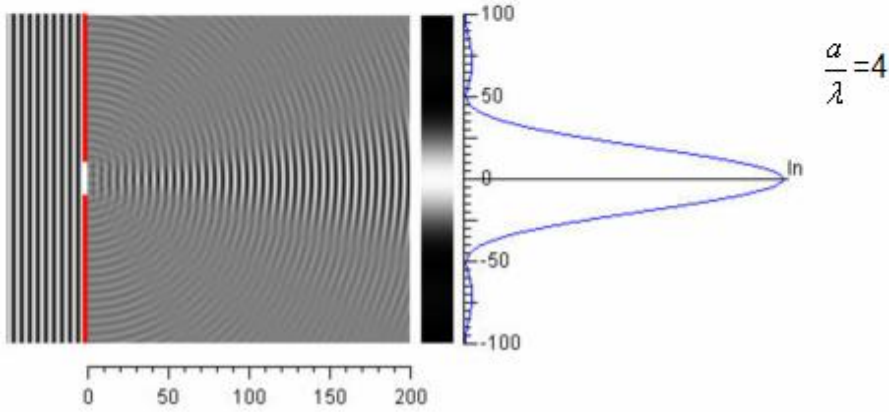
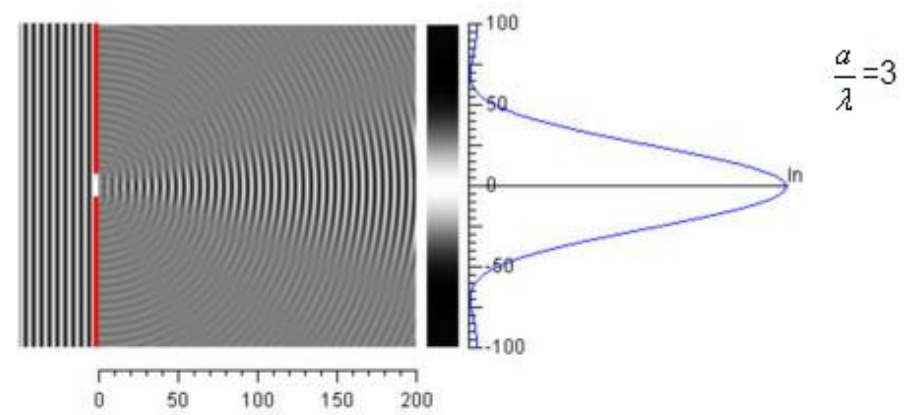
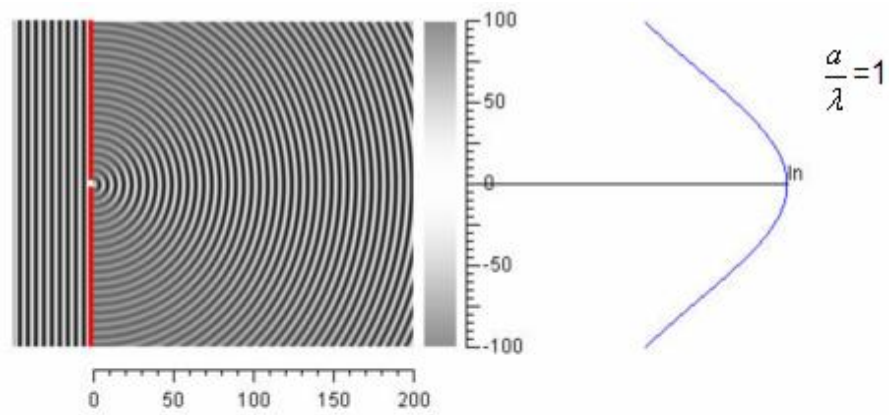
Διάδοση κυμάτων μέσω σχισμής:

(α) $xy \gg \lambda$



(β) $xy = \lambda$

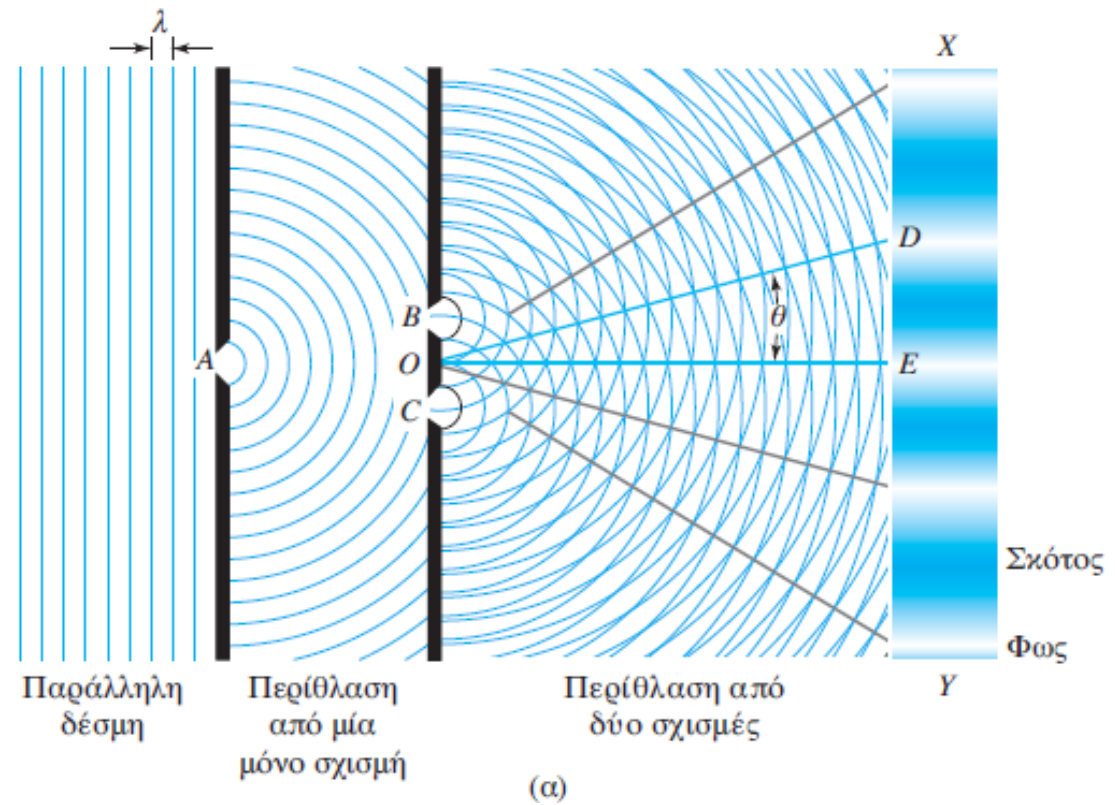
Περίθλαση μπορεί να επιδειχθεί στο εργαστήριο με μηχανική παραγωγή κυμάτων σταθερής συχνότητας σε ένα δοχείο με νερό και με παρατήρηση των κορυφών των κυμάτων καθώς αυτά διέρχονται μέσω ορθογώνιου ανοίγματος ή σχισμής.



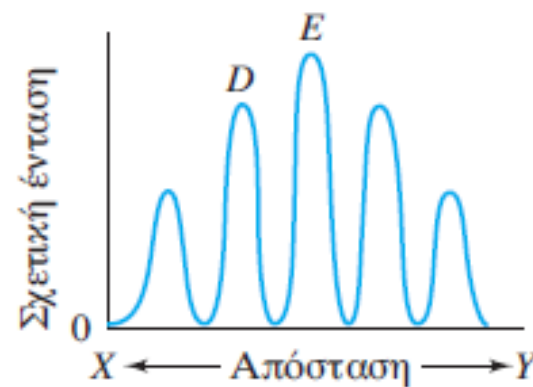
Προσέξτε ότι όταν ο λόγος $\frac{a}{\lambda}$ αυξάνεται, το κεντρικό μέγιστο στενεύει και εμφανίζονται περισσότερα δευτερεύοντα μέγιστα.

Περίθλαση ακτινοβολίας (diffraction)

Συμβολή: Μια παράλληλη δέσμη φωτός, η οποία διέρχεται μέσα από τη στενή σχισμή A , υφίστανται περίθλαση και φωτίζει με την ίδια ένταση δύο άλλες σχισμές ή οπές, τις B και C .



Η εμφάνιση της κεντρικής ζώνης E , που βρίσκεται στη σκιά του υλικού που διαχωρίζει τις δύο σχισμές, ερμηνεύεται από το ότι οι διαδρομές BE και CE είναι ίσες, οπότε έχουμε ενισχυτική συμβολή των περιθλωμένων ακτίνων από τις δύο σχισμές. Έτσι, παρατηρείται εντονότερα φωτισμένη ζώνη.



Γράφημα των εντάσεων των ζωνών κατά μήκος της οθόνης. Οι εντάσεις των ζωνών μειώνονται βαθμιαία με αύξηση της απόστασής τους από την κεντρική δέσμη. Όταν η σχισμή είναι ευρύτερη η μείωση είναι πολύ εμφανέστερη.

Διάδοση ακτινοβολίας (transmission)

Η ταχύτητα διάδοσης της ακτινοβολίας μέσα από ένα διαφανές σώμα είναι μικρότερη από την ταχύτητα διάδοσής της στο κενό και εξαρτάται από το είδος και την πυκνότητα των ατόμων, ιόντων ή μορίων στο μέσο διάδοσης.

Άρα *η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη*.

Επειδή δεν παρατηρείται μεταβολή της συχνότητας, η αλληλεπίδραση δεν αφορά μόνιμη μεταφορά ενέργειας.

Ο *δείκτης διάθλασης* (refractive index) n_i του μέσου διάδοσης αποτελεί μέτρο της αλληλεπίδρασής του με την ακτινοβολία και ορίζεται ως

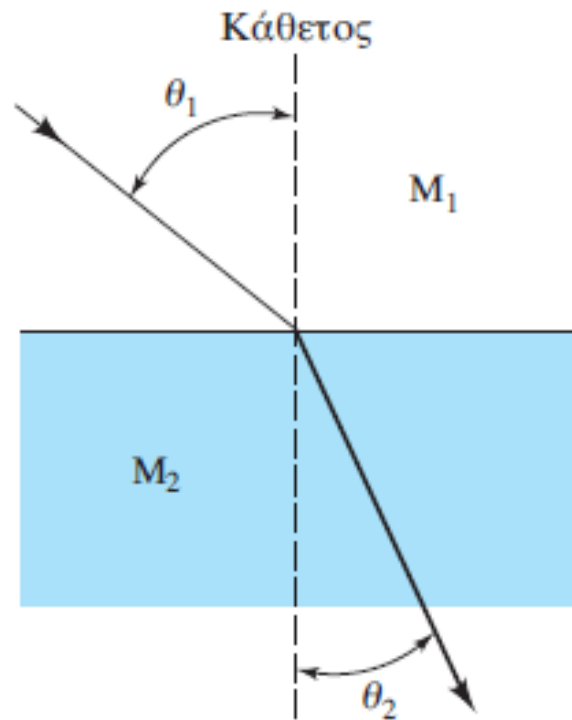
$$n_i = \frac{c}{u_i}$$

u_i η ταχύτητα της ακτινοβολίας στο μέσο και c η ταχύτητα της στο κενό.

Ο δείκτης διάθλασης στα περισσότερα υγρά είναι μεταξύ 1,3 και 1,8, ενώ για τα στερεά μεταξύ 1,3 και 2,5 (ή και μεγαλύτερος).

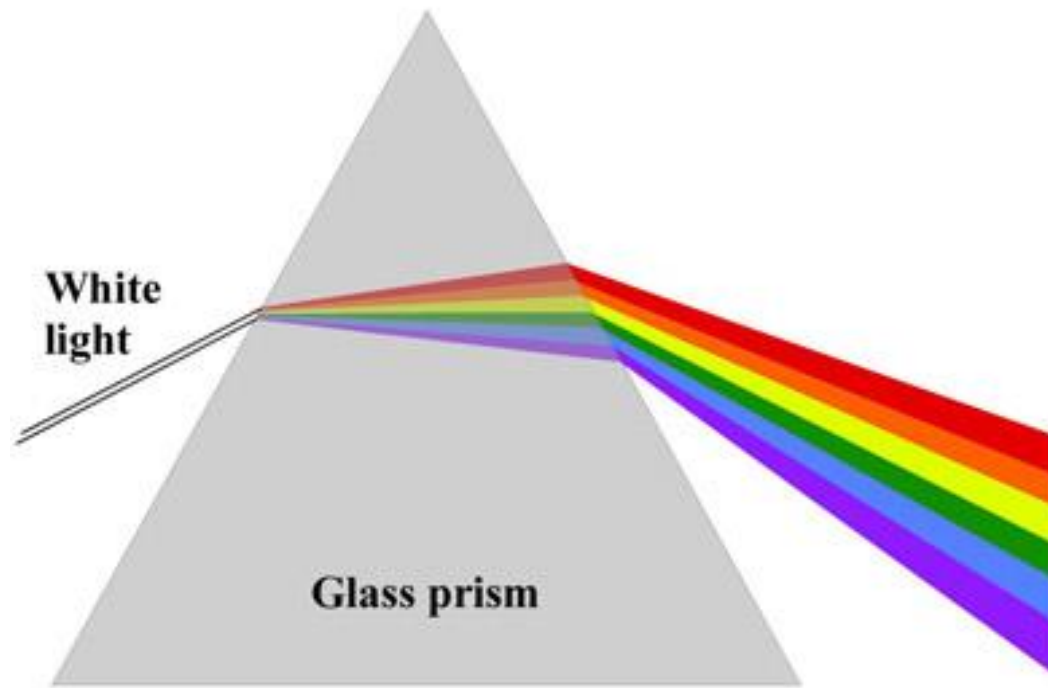
Διάθλαση ακτινοβολίας (Refraction)

Όταν η ακτινοβολία προσπέσει με μια ορισμένη γωνία στη διεπιφάνεια που χωρίζει δύο διαφανή υλικά με διαφορετικές πυκνότητες, παρατηρείται αλλαγή της κατεύθυνσης, ή **διάθλαση** της δέσμης, λόγω της διαφοράς στις ταχύτητες διάδοσης της ακτινοβολίας στα δύο υλικά. Κατά τη μετάβαση της ακτινοβολίας από το υλικό μικρότερης πυκνότητας προς το υλικό μεγαλύτερης πυκνότητας, η κάμψη γίνεται προς το μέρος της κάθετου στη διεπιφάνεια. Η έκταση της διάθλασης παρέχεται από τον νόμο του Snell:



$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{u_1}{u_2}$$

Ο νόμος του Snell βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό της πολυχρωματικής ακτινοβολίας με μονοχρωμάτορα πρίσματα.



Color	λ (nm)	Freq (Hz)
Red	760-647	4.3×10^{14}
Orange	647-585	4.3×10^{14}
Yellow	585-575	5.2×10^{14}
Green	575-491	5.6×10^{14}
Blue	491-424	6.6×10^{14}
Violet	424-380	7.3×10^{14}

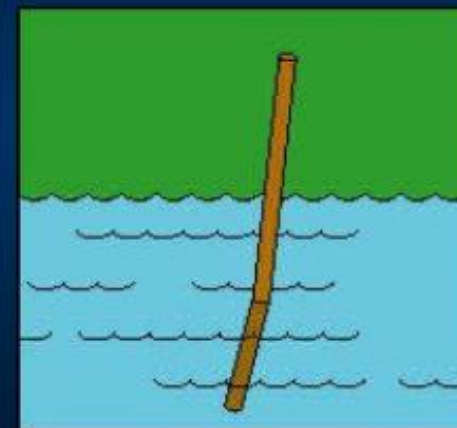
Αξιοποιεί το φαινόμενο της διάθλασης



Παρατηρούμε το καλαμάκι. Μας φαίνεται κάτι παράξενο;

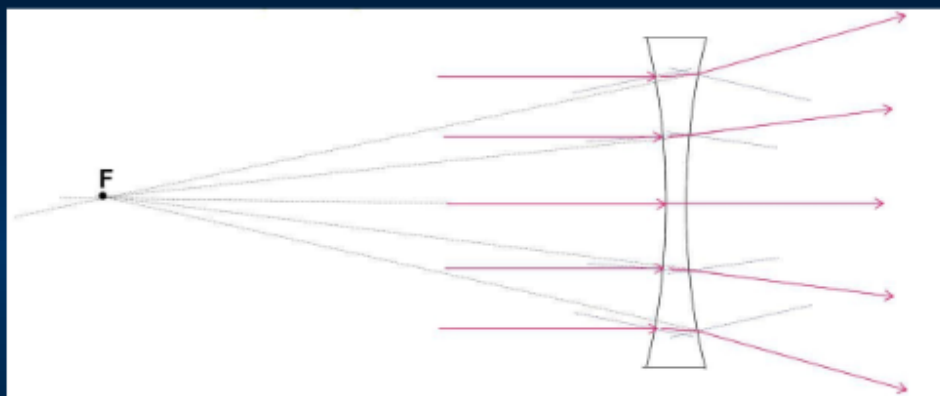
Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν από τον αέρα σε ένα άλλο διαφανές υλικό ή από ένα άλλο διαφανές υλικό στον αέρα, αλλάζουν πορεία.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **διάθλαση**.



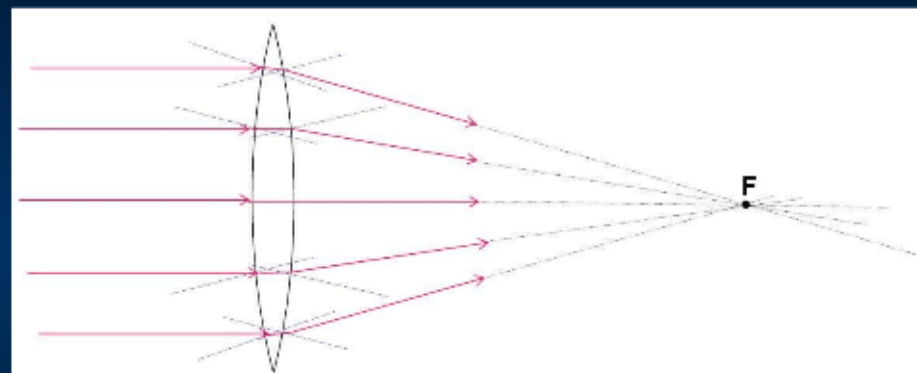
Αξιοποιούν το φαινόμενο της διάθλασης

Αποκλίνων φακός



Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν μέσα από έναν αποκλίνοντα φακό, απομακρύνονται η μία την άλλη, δηλαδή **αποκλίνουν**.

Συγκλίνων φακός

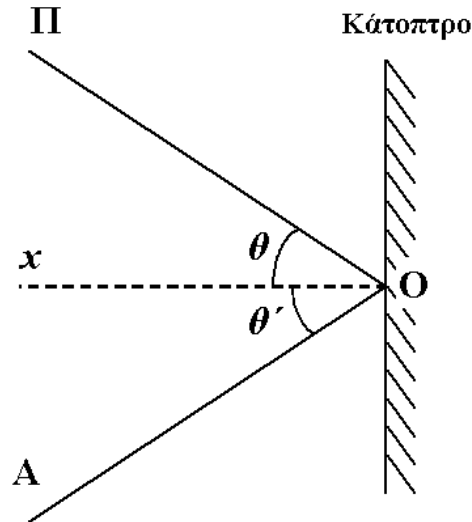


Όταν οι φωτεινές ακτίνες περνούν μέσα από ένα συγκλίνοντα φακό, πλησιάζουν η μία την άλλη και συγκεντρώνονται σε ένα σημείο, δηλαδή **συγκλίνουν**.

Ανάκλαση ακτινοβολίας

Ανάκλαση: Το φως συναντά μια επιφάνεια, η οποία δεν το απορροφά και "το επιστρέφει πίσω".

Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια, η οποία χωρίζει δύο υλικά που διαφέρουν στους δείκτες διάθλασης, παρατηρείται πάντοτε ανάκλασή της. *Το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας αυξάνει όσο αυξάνει η διαφορά μεταξύ των δεικτών διάθλασης.*



Για μια δέσμη που προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια κάθετα, το κλάσμα της ανακλώμενης ακτινοβολίας παρέχεται από τη σχέση:

$$\frac{I_{\text{αν}}}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

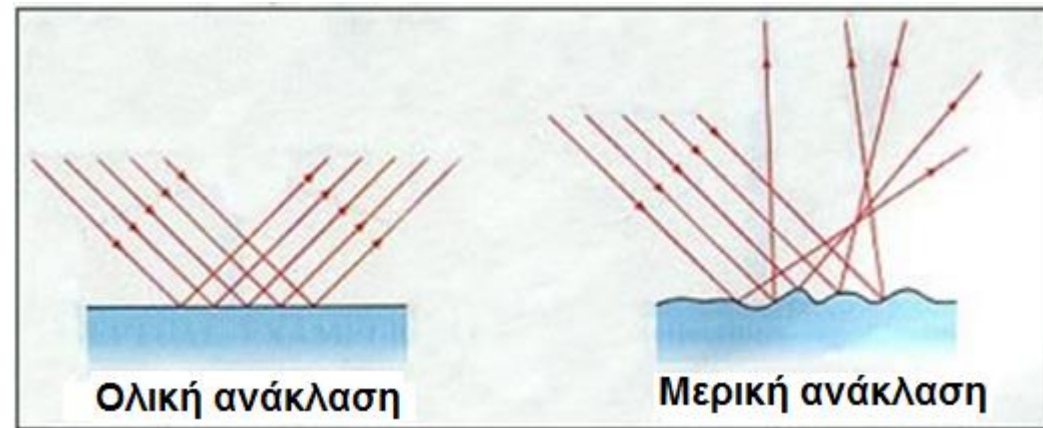
I_0 : ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, $I_{\text{αν}}$: ανακλώμενης
 η_1 και η_2 : δείκτες διάθλασης των δύο υλικών

Ολική και μερική ανάκλαση

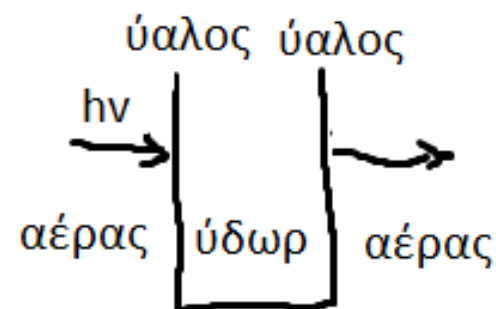
Όλα τα σώματα ανακλούν φως (οι άνθρωποι, τα ζώα, τα κτήρια, τα αυτοκίνητα κ.λπ.) είτε αυτό είναι το φυσικό φως του ήλιου είτε είναι η λάμπα του σπιτιού μας.

Τις περισσότερες φορές το φως ανακλάται όχι στην καθορισμένη γωνία πρόσπτωσης, αλλά σε διάφορες κατευθύνσεις (δεν έχουμε αυτές τις τέλει επιφάνειες ανάκλασης).

- Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει σε κάποιο αντικείμενο που φαίνεται κόκκινο, το αντικείμενο απορροφά επιλεκτικά τις ακτινοβολίες που 'συνταξιδεύουν' και ανακλά την κόκκινη ακτινοβολία.
- Το υλικό που δεν απορροφά καμία ακτινοβολία θεωρείται ΛΕΥΚΟ
- Το υλικό που απορροφά όλες τις ακτινοβολίες θεωρείται ΜΑΥΡΟ



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.



Η ολική απώλεια λόγω ανάκλασης είναι το άθροισμα των απωλειών που συμβαίνουν σε κάθε διεπιφάνεια. Για την πρώτη διεπιφάνεια (αέρας προς ύαλο), έχουμε

$$\frac{I_{\text{αν}1}}{I_0} = \frac{(1,50 - 1,00)^2}{(1,50 + 1,00)^2} = 0,040$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.

Η ένταση της δέσμης μειώνεται στο $(I_0 - 0,040 I_0) = 0,960 I_0$. Η απώλεια κατά την ανάκλαση στη διεπιφάνεια υάλου-ύδατος είναι

$$\frac{I_{av2}}{0,960 I_0} = \frac{(1,50 - 1,33)^2}{(1,50 + 1,33)^2} = 0,0036 \quad \text{ή} \quad I_{av2} = 0,0035 I_0$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Να υπολογισθεί η εκατοστιαία απώλεια λόγω ανακλάσεων στην ένταση δέσμης ακτινοβολίας φωτός, η οποία προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια υάλινης κυψελίδας που περιέχει ύδωρ. Οι δείκτες διάθλασης ως προς την ακτινοβολία αυτή είναι: για την ύαλο 1,50, για το ύδωρ 1,33 και για τον αέρα 1,00.

Η ένταση της δέσμης μειώνεται επιπλέον στο $(0,960 I_0 - 0,0035 I_0) = 0,957 I_0$. Στη διεπιφάνεια ύδατος-υάλου θα ισχύει

$$\frac{I_{av3}}{0,957 I_0} = \frac{(1,50 - 1,33)^2}{(1,50 + 1,33)^2} = 0,0036 \quad \text{ή} \quad I_{av3} = 0,0035 I_0$$

Για τη διεπιφάνεια υάλου-αέρα θα ισχύει
 $0,960 I_0 - 0,0035 I_0 - 0,0035 I_0 = 0,953 I_0$

$$\frac{I_{av4}}{0,953 I_0} = \frac{(1,50 - 1,00)^2}{(1,50 + 1,00)^2} = 0,0400 \quad \text{ή} \quad I_{av4} = 0,038 I_0$$

Η ολική απώλεια λόγω ανακλάσεων $I_{\text{αν,ολ}}$ είναι

$$I_{\text{αν,ολ}} = 0,040 I_0 + 0,0035 I_0 + 0,0035 I_0 + 0,038 I_0 = 0,085 I_0$$

και τελικά $\frac{I_{\text{αν,ολ}}}{I_0} = 0,085$ ή 8,5%

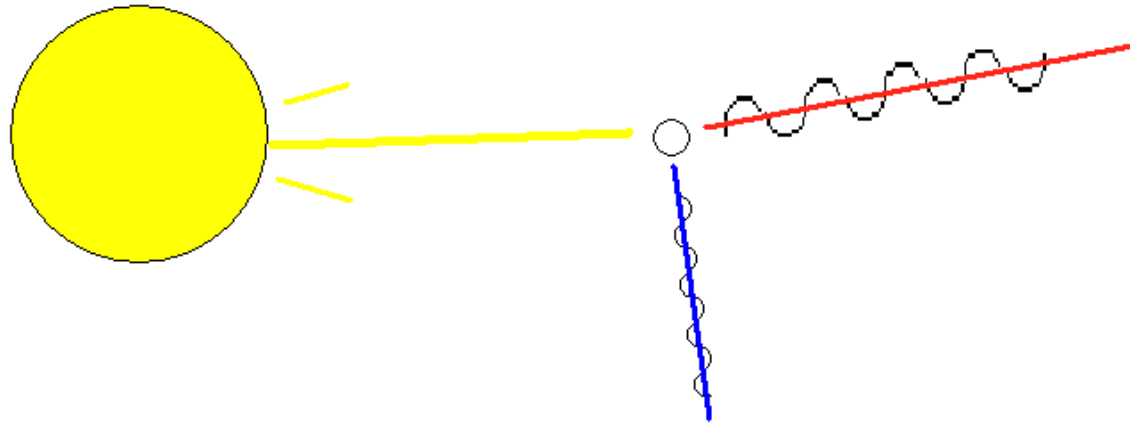
Απώλειες όπως αυτές που υπολογίσθηκαν έχουν ιδιαίτερη σημασία στα διάφορα οπτικά όργανα.

Σκέδαση ακτινοβολίας

Η διάδοση της ακτινοβολίας στην ύλη μπορεί να αποτυπωθεί ως μια στιγμιαία κατακράτηση της ακτινοβολούμενης ενέργειας από τα άτομα, ιόντα ή μόρια, η οποία ακολουθείται από επανεκπομπή της προς όλες τις κατευθύνσεις, όταν τα σωματίδια επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση.

Ένα μικρό κλάσμα της ακτινοβολίας εκπέμπεται προς όλες τις γωνίες ως προς την αρχική διαδρομή.

Η ένταση της **σκεδαζόμενης ακτινοβολίας** (scattered radiation) εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου.

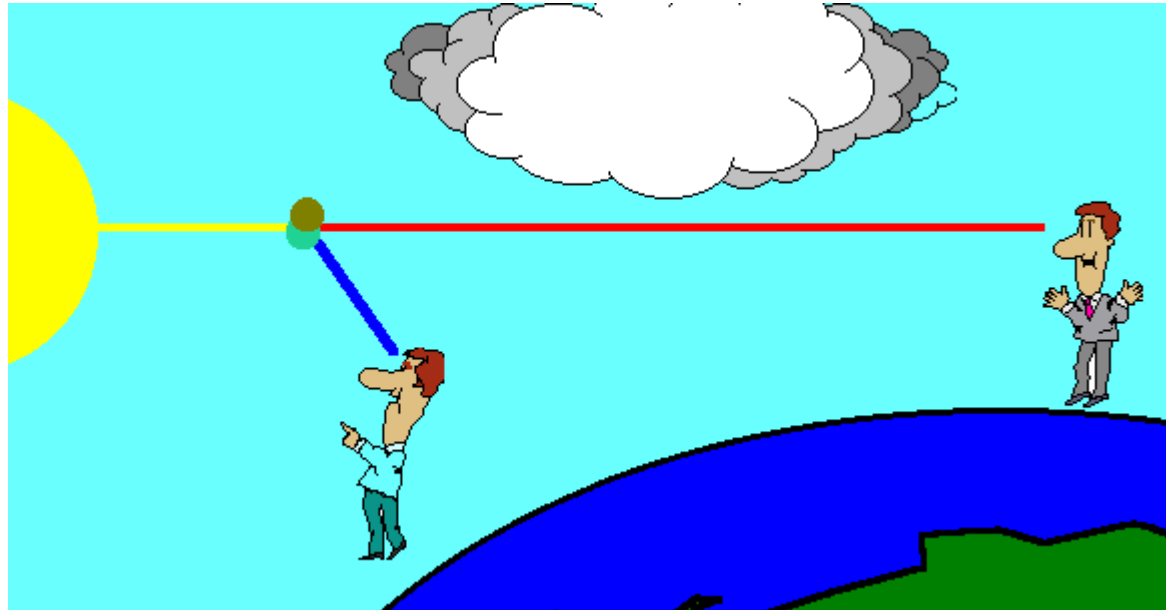


Σκέδαση Rayleigh

Είναι ένα από τα διαφορετικά είδη σκέδασης. Σκέδαση από μόρια ή συσσωματώματα μορίων διαστάσεων μικρότερων από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Η έντασή της είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος και (της έκτης δύναμης) των διαστάσεων των σκεδαζόντων σωματιδίων.

Απόδειξη της σκέδασης Rayleigh είναι το γαλάζιο χρώμα του ουρανού, (μεγαλύτερος βαθμός σκέδασης των μικρότερων μήκων κύματος του ορατού φάσματος)



ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Εκπομπή / απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας: αντικείμενο που εκπέμπει προς το μέσο που απορροφά.
- Πρέπει να θεωρήσουμε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όχι ως μια συλλογή κυμάτων, αλλά μάλλον ως μια συνεχή ροή διακριτών σωματιδίων, τα *φωτόνια ή quanta*.
- Ο Einstein έχει προτείνει την περίφημη σχέση μεταξύ της συχνότητας ν του φωτός και της ενέργειας E

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

όπου h είναι η σταθερά Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule·s.

Σημείωση: η ενέργεια του φωτονίου είναι απευθείας ανάλογη προς τη συχνότητα και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να υπολογιστεί η ενέργεια ενός φωτονίου 530 nm

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{530 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m/nm})} = 3,75 \times 10^{-19} \text{ J}$$

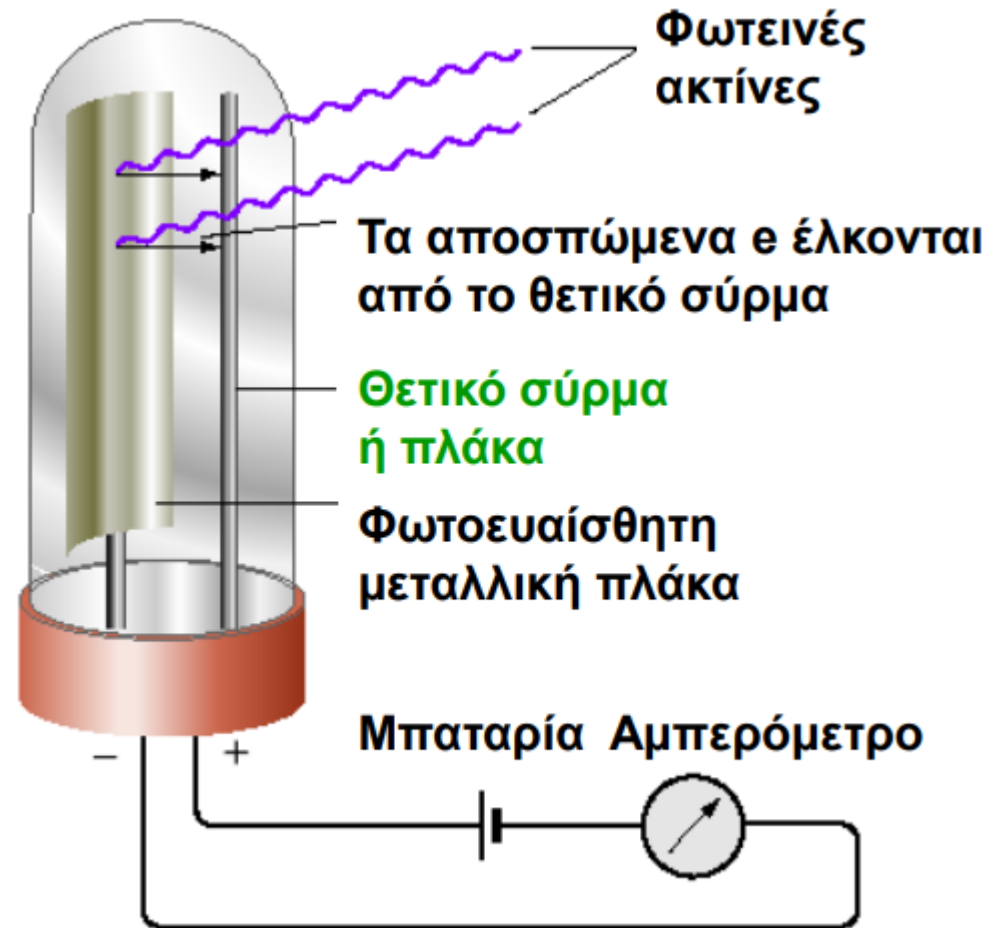
Η ενέργεια της ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή εκφράζεται συνήθως σε KJ/mol παρά σε KJ/φωτόνιο

$$E = (3,75 \times 10^{-19} \text{ J/φωτόνιο}) \times (6,02 \times 10^{23} \text{ φωτόνια /mol}) \times 10^{-3} \text{ kJ/J} = 226 \text{ kJ/mol}$$

Να υπολογιστεί η ενέργεια ενός φωτονίου ακτίνων X με μήκος κύματος 5,3 Å

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: η εκτίναξη ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός μετάλλου ή από κάποιο άλλο υλικό, όταν πάνω σ' αυτό προσπίπτει φως



Η ερμηνεία του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Einstein

- Ένα ηλεκτρόνιο αποσπάται από το μέταλλο (άτομο), όταν κτυπηθεί από ένα φωτόνιο. Το φωτόνιο αυτό πρέπει να έχει μια ελάχιστη ενέργεια, προκειμένου να αποσπάσει το ηλεκτρόνιο από τις ελκτικές δυνάμεις που το κρατούν δέσμιο στο μέταλλο.
- Όταν το φωτόνιο κτυπά το μέταλλο, η ενέργειά του $h\nu$ απορροφάται από το ηλεκτρόνιο. Τότε το φωτόνιο παύει να υπάρχει ως σωματίδιο και λέμε ότι έχει απορροφηθεί.
- Η κυματική και η σωματιδιακή άποψη για το φως (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) πρέπει να θεωρηθούν συμπληρωματικές εικόνες της ίδιας φυσικής ποσότητας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Για να αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο από μια γυαλιστερή επιφάνεια ψευδαργύρου, θα πρέπει το προσπίπτον φωτόνιο να έχει ελάχιστη ενέργεια $E_{\min} = 6,94 \times 10^{-19} \text{ J}$.

(α) Μπορεί ένα φωτόνιο με μήκος κύματος 210 nm να προκαλέσει απόσπαση ηλεκτρονίου από την επιφάνεια ψευδαργύρου;

(β) Εάν ναι, πόση είναι η μέγιστη ενέργεια του αποσπώμενου ηλεκτρονίου;

$$(α) \quad E = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{210 \times 10^{-9} \text{ m}} = 9,47 \times 10^{-19} \text{ J} > E_{\min} \Rightarrow \text{ναι}$$

$$(β) \quad E_{\text{κιν (max)}} = E - E_{\min} = 9,47 \times 10^{-19} \text{ J} - 6,94 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,53 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Ενεργειακές καταστάσεις των χημικών σωματιδίων

Αξιώματα κβαντικής θεωρίας (Max Planck):

1. Χημικά σωματίδια (άτομα, ιόντα και μόρια) μπορούν να βρίσκονται σε καθορισμένες καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από ορισμένα ποσά ενέργειας. Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει την κατάστασή του, απορροφά ή εκπέμπει μια ποσότητα ενέργειας **ακριβώς** ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων.
2. Όταν σωματίδια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία, για να μεταβούν από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη, η συχνότητα ν ή το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών στις δύο καταστάσεις και υπολογίζεται από τη σχέση

$$E_1 - E_0 = h \nu$$

όπου E_1 είναι η ενέργεια της υψηλότερης και E_0 η ενέργεια της χαμηλότερης κατάστασης.

Ενεργειακές καταστάσεις των χημικών σωματιδίων

Η ενέργεια μιας δεδομένης κατάστασης οφείλεται:

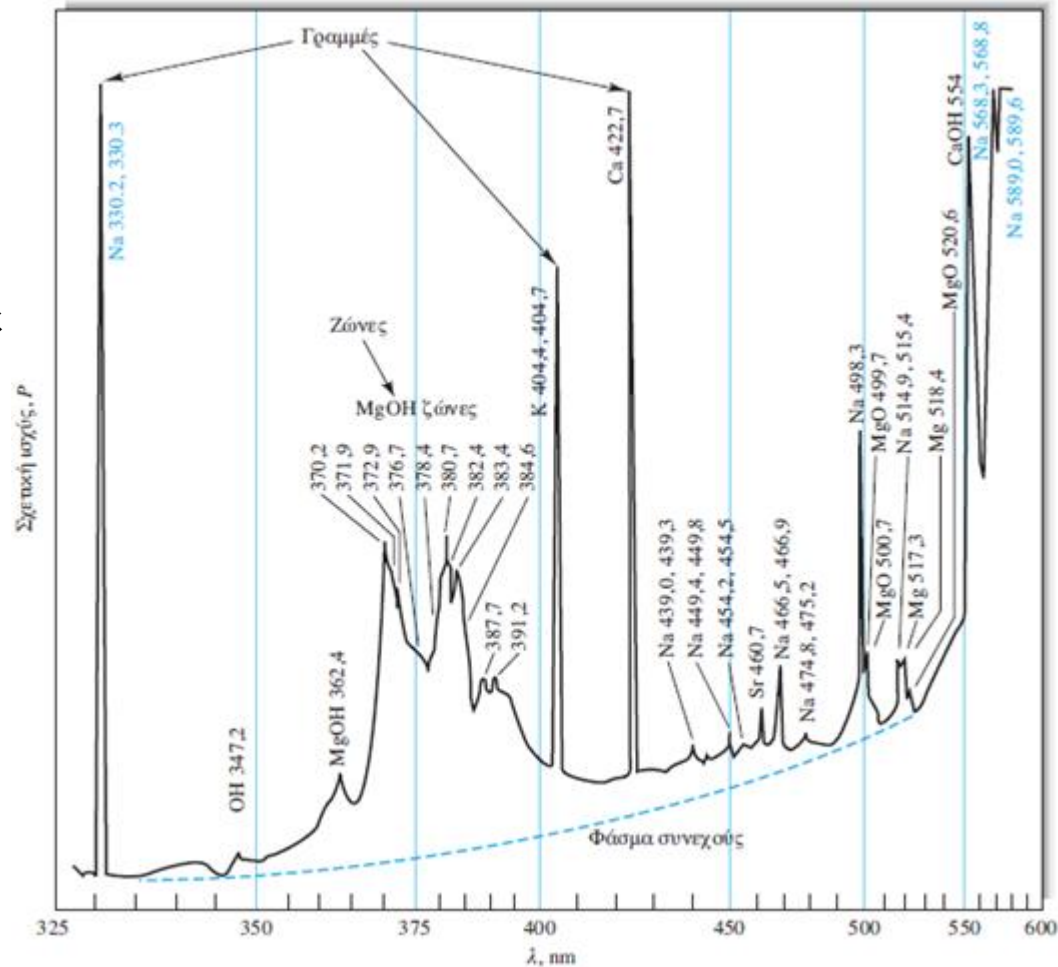
1. στην κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα ατόμων (από ένα τροχιακό σε άλλο). Γι' αυτό οι διάφορες αυτές καταστάσεις ονομάζονται **ηλεκτρονιακές καταστάσεις**.
2. τα μόρια διαθέτουν κβαντισμένες **δονητικές** καταστάσεις, οι οποίες συνδέονται με την ενέργεια των δονήσεων (περιοδικών κινήσεων των ατόμων των μορίων), καθώς και
3. στις κβαντισμένες **περιστροφικές** καταστάσεις, που οφείλονται στην περιστροφή των μορίων γύρω από τα κέντρα βάρους τους.

βασική ή θεμελιώδης κατάσταση: η κατώτερη ενεργειακή κατάσταση ενός ατόμου ή μορίου κατάσταση (ground state). Οι υψηλότερης ενέργειας αναφέρονται ως **διεγερμένες καταστάσεις**.

Στη θερμοκρασία δωματίου τα χημικά σωματίδια βρίσκονται στη βασική τους κατάσταση.

Εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

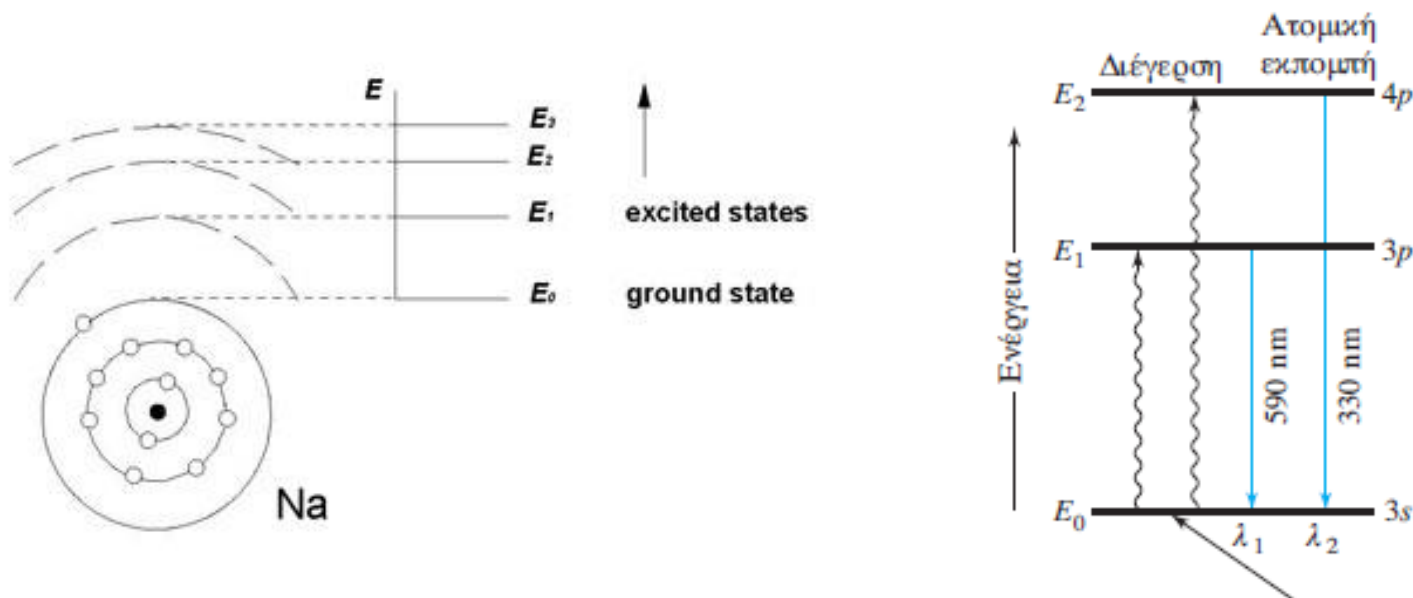
- **Εκπομπή ακτινοβολίας:** όταν διεγερμένα σωματίδια επανέρχονται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα αποδίδοντας την περίσσεια της ενέργειάς τους ως φωτόνια.
- **Τρόποι διέγερσης:** (1) βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια ή άλλα στοιχειώδη σωματίδια. Οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας Χ (2) έκθεση σε σπινθήρα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος ή θερμότητα φλόγας, ή σε φούρνο. Οδηγεί σε υπεριώδη, ορατή ή υπέρυθρη ακτινοβολία, (3) ακτινοβόληση με δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Μπορεί να οδηγήσει σε ακτινοβολία φθορισμού. (4) χημική αντίδραση
- **φάσμα εκπομπής** (emission spectrum): (ακτινοβολία μιας διεγερμένης πηγής-ύλης) γραφική παράσταση της σχετικής έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.



Φάσμα εκπομπής δείγματος θαλασσινού νερού σε φλόγα οξυγόνου-υδρογόνου.

Τρεις τύποι φασμάτων: γραμμωτά, ταινιωτά (ή ζωνών) και συνεχή.

Γραμμωτά φάσματα (line spectra) στην υπεριώδη και ορατή περιοχή: παράγονται όταν τα εκπέμποντα είδη είναι μεμονωμένα ατομικά σωματίδια, καλά διαχωριζόμενα στην αέρια φάση.



Πηγή δύο γραμμών σε ένα τυπικό φάσμα εκπομπής ενός στοιχείου (Νατρίου). Οι οριζόντιες γραμμές E_1 κι E_2 αναφέρονται σε δύο υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων του ατόμου.

Το μονήρες εξωτερικό ηλεκτρόνιο της **βασικής κατάστασης E_0** του ατόμου του Na βρίσκεται στη στιβάδα 3s.

Ενεργειακό επίπεδο E_1 : το ηλεκτρόνιο ανυψώνεται στη στιβάδα 3p με απορρόφηση θερμικής, ηλεκτρικής ή ακτινοβολούμενης ενέργειας. Μετά από 10^{-8} s, το άτομο επιστρέφει στη βασική κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο συγκεκριμένης συχνότητας και μήκους κύματος (590 nm)

$$\nu_1 = (E_1 - E_0) / h \text{ ή } \lambda_1 = hc / (E_1 - E_0)$$

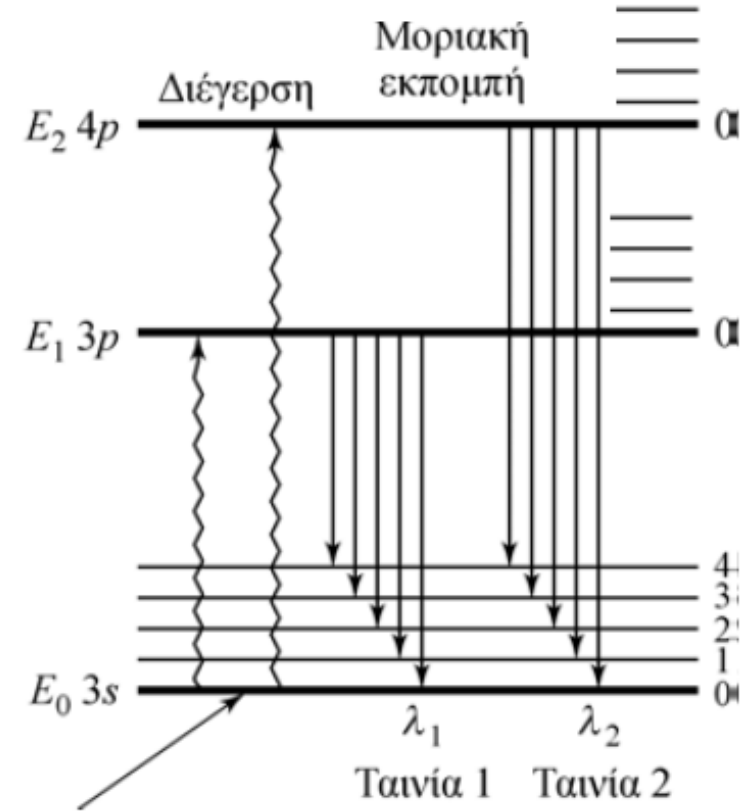
Ενεργειακό επίπεδο E_2 : αντιστοιχεί στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση (π.χ. 4p), γι' αυτό και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία λ_2 εμφανίζεται σε μικρότερο μήκος κύματος.

Ταινιωτά φάσματα (band spectra): συναντώνται συχνά σε φασματικές πηγές, όταν είναι παρόντα αέριες ρίζες ή μικρά μόρια (σωματίδια OH , MgOH και MgO), οι οποίες αποτελούνται από μια σειρά γραμμών τόσο κοντινών μεταξύ τους, που το χρησιμοποιούμενο όργανο για τη λήψη του φάσματος δεν μπορεί να τις ξεχωρίσει.

Δείχνονται μερικά από τα πολλά ενεργειακά επίπεδα, που συνδέονται με τη βασική κατάσταση (υπάρχουν και δονητικά επίπεδα που συνδέονται με τις διεγερμένες καταστάσεις). Η διάρκεια ζωής μιας διεγερμένης δονητικής κατάστασης είναι πολύ μικρή συγκρινόμενη με αυτή των ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων (περίπου 10^{-15} s έναντι 10^{-8} s).

Άρα, όταν ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται προς ένα υψηλότερο δονητικό επίπεδο μιας ηλεκτρονικής κατάστασης, η αποδιέγερσή του στο αρχικό δονητικό επίπεδο πραγματοποιείται πριν από την ηλεκτρονική μετάπτωση στη βασική κατάσταση.

Για ένα μόριο, ο αριθμός των μεμονωμένων γραμμών (σχήμα) είναι πολύ μεγαλύτερος, επειδή οι δονητικές καταστάσεις συνοδεύονται ένα πλήθος περιστροφικών καταστάσεων. Έτσι, μια πραγματική μοριακή ταινία συνίσταται από πολύ περισσότερες γραμμές.



Μερικό ενεργειακό διάγραμμα ενός μορίου στο οποίο απεικονίζεται η βασική κατάσταση και δύο από τις πολλές διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Μηχανισμός με τον οποίο εκπέμπονται δύο ταινίες ακτινοβολίας, οι οποίες συνίστανται από πέντε πυκνοδιαταγμένες γραμμές, από ένα διεγερμένο μόριο

Συνεχή φάσματα: παράγονται όταν ένα στερεό σώμα θερμανθεί μέχρι πυράκτωσης. Η θερμική ακτινοβολία (ακτινοβολία **μέλανος σώματος**), είναι χαρακτηριστική περισσότερο της θερμοκρασίας της εκπέμπουσας επιφάνειας παρά της ουσίας από την οποία συνίσταται αυτή.

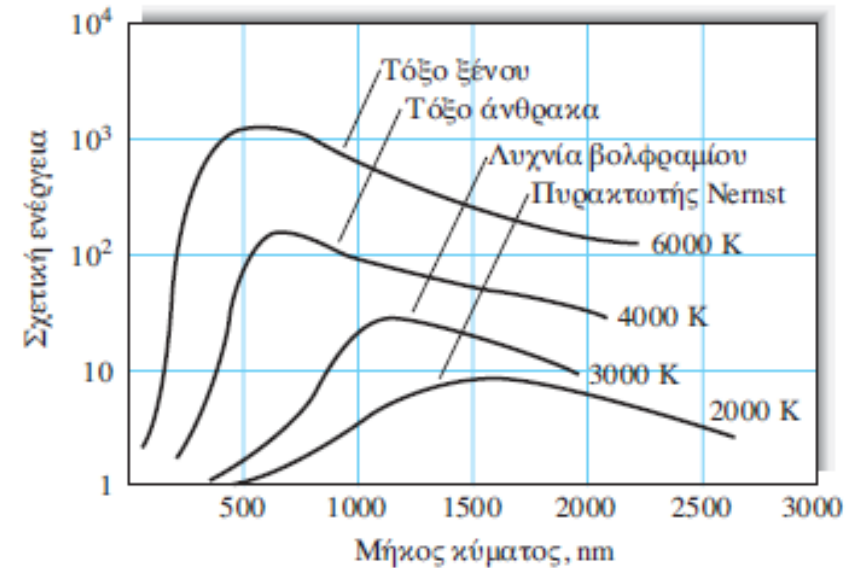
Η ακτινοβολία του μελανού σώματος παράγεται από τις αναρίθμητες ατομικές και μοριακές ταλαντώσεις, οι οποίες διεγείρονται στο συμπυκνωμένο στερεό από τη θερμική ενέργεια.

Οι ενεργειακές κορυφές μετατοπίζονται προς μικρότερα μήκη κύματος με αύξηση της θερμοκρασίας (απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για UV ακτινοβολία).

Γιατί? $\lambda T = \text{constant}$ (Wilhelm Wien law)

Ένα μέρος της συνεχούς ακτινοβολίας υποβάθρου (η οποία εμφανίζεται στο φάσμα φλόγας θαλασσινού νερού) είναι πιθανότατα θερμική εκπομπή από πυρακτωμένα σωματίδια, που δημιουργούνται στη φλόγα. Η ένταση υποβάθρου μειώνεται όσο πλησιάζουμε προς την υπεριώδη περιοχή.

Τα θερμαινόμενα στερεά αποτελούν ενδιαφέρουσες πηγές υπεριώθρου, ορατής και εγγύς υπεριώδους ακτινοβολίας για αναλυτικά όργανα.



Καμπύλες ακτινοβολίας μελανού σώματος.

Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα στρώμα στερεού, υγρού ή αερίου, είναι δυνατόν να απομακρυνθούν εκλεκτικά με **απορρόφηση** μερικές συχνότητες, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας στα σωματίδια που συνθέτουν το δείγμα.

Η απορρόφηση προάγει τα σωματίδια αυτά από τις κανονικές ή βασικές καταστάσεις τους (στη θερμοκρασία δωματίου), σε μία ή περισσότερες διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας.

Κβαντική θεωρία: τα άτομα, τα μόρια ή τα ιόντα έχουν συγκεκριμένο αριθμό διακριτών ενεργειακών επιπέδων. Συνεπώς, για να απορροφηθεί ακτινοβολία πρέπει το φωτόνιο, το οποίο θα προκαλέσει τη διέγερση, να έχει **ακριβώς** την ενέργεια που αντιστοιχεί στη διαφορά ενεργειών της βασικής και μιας διεγερμένης κατάστασης του απορροφούντος σωματιδίου.

Απορρόφηση: είναι μέτρο της ελάττωσης της ισχύος της ακτινοβολίας

Οι διαφορές ενεργειών είναι μοναδικές για κάθε σωματίδιο. Άρα, *η μελέτη των συχνοτήτων της απορροφούμενης ακτινοβολίας παρέχει ένα μέσο χαρακτηρισμού των συστατικών ενός δείγματος μιας ουσίας.*

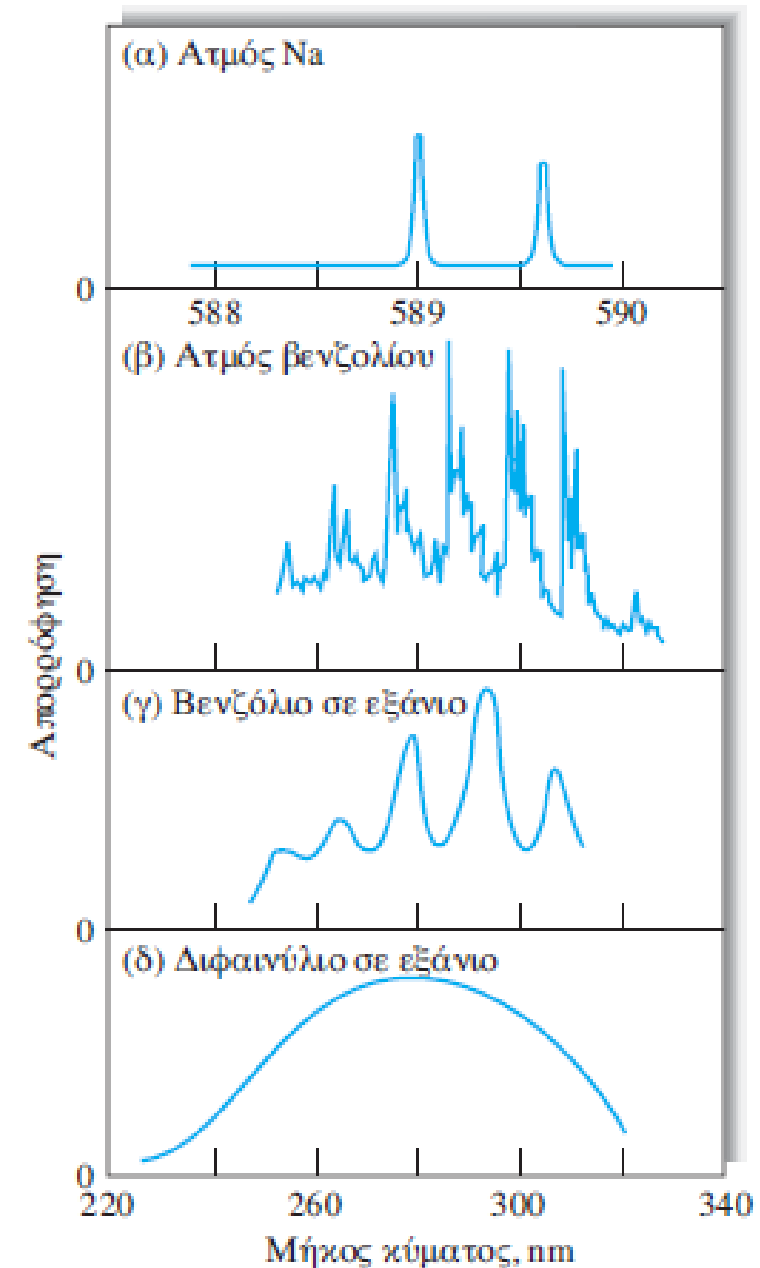
Μετρείται πειραματικά η **απορρόφηση** ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.

➤ Τα φάσματα απορρόφησης ποικίλλουν σημαντικά σε εμφάνιση.

Μερικά αποτελούνται από ένα αριθμό στενών κορυφών, ενώ άλλα αποτελούνται από ομαλές συνεχείς καμπύλες.

➤ Η μορφή του φάσματος επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η πολυπλοκότητα, η φυσική κατάσταση και το περιβάλλον των απορροφούντων σωματιδίων.

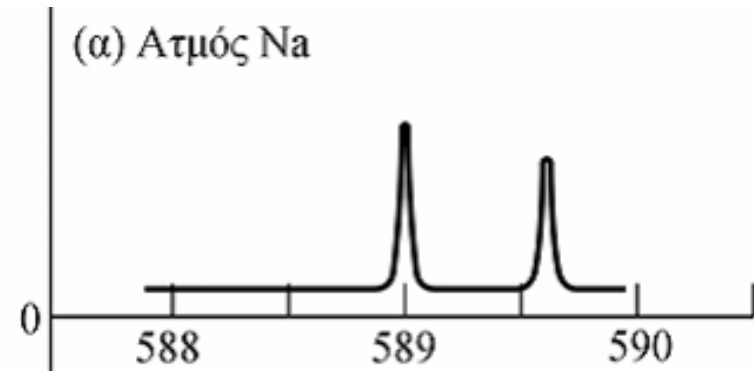
➤ Πιο θεμελιώδεις είναι οι διαφορές μεταξύ των φασμάτων απορρόφησης ατόμων και μορίων



Ατομική απορρόφηση

Η διέλευση πολυχρωματικής ακτινοβολίας υπεριώδους ή ορατής περιοχής από υλικό που αποτελείται από μονοατομικά σωματίδια, όπως υδράργυρος, νάτριο κλπ. σε αέρια κατάσταση, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μερικών μόνο σαφώς οριζόμενων συχνοτήτων.

Η σχετικά απλή δομή αυτών των φασμάτων οφείλεται στον μικρό αριθμό δυνατών ενεργειακών καταστάσεων του σωματιδίου που απορροφεί.



Η υπεριώδης και ορατή ακτινοβολία διαθέτουν ενέργεια ικανή να προκαλέσει μεταπτώσεις μόνον στα ηλεκτρόνια σθένους.

Η ακτινοβολία Χ διαθέτει κατά πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη ενέργεια και είναι ικανή να αλληλεπιδράσει με ηλεκτρόνια, που βρίσκονται πλησιέστερα στον πυρήνα των ατόμων.

Μοριακή απορρόφηση

Τα φάσματα απορρόφησης των πολυατομικών μορίων, ιδιαίτερα στη συμπυκνωμένη κατάσταση, είναι πολυπλοκότερα από τα ατομικά φάσματα, επειδή ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων στα μόρια είναι μεγάλος σε σύγκριση με αυτόν των μεμονωμένων ατόμων.

Η ενέργεια E , η οποία συνδέεται με τις ταινίες του φάσματος ενός μορίου:

$$E = E_{\text{ηλεκτρονιακή}} + E_{\text{δονητική}} + E_{\text{περιστροφική}}$$

$E_{\text{ηλεκτρονιακή}}$ περιγράφει την ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου, που προκύπτει από τις ενεργειακές καταστάσεις των διάφορων δεσμικών ηλεκτρονίων.

$E_{\text{δονητική}}$ αναφέρεται στην ολική ενέργεια, η οποία συνδέεται με το πλήθος των δια-ατομικών δονήσεων σε ένα μόριο (μεγαλύτερος από τον αριθμό των ηλεκτρονιακών επιπέδων).

$E_{\text{περιστροφική}}$ οφείλεται σε διάφορες περιστροφικές κινήσεις εντός του μορίου (πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των δονητικών).

Για κάθε ηλεκτρονιακή ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου υπάρχουν πολλές δυνατές δονητικές καταστάσεις και για κάθε μία δονητική πάρα πολλές περιστροφικές.

Συνεπώς, ο αριθμός των δυνατών ενεργειακών επιπέδων για ένα μόριο, είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον αριθμό των δυνατών ενεργειακών επιπέδων για ένα ατομικό σωματίδιο.

Απορρόφηση επαγόμενη από μαγνητικό πεδίο

Όταν ηλεκτρόνια ή πυρήνες ορισμένων στοιχείων εκτεθούν σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, παρατηρούνται επιπλέον κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα, ως αποτέλεσμα των μαγνητικών ιδιοτήτων αυτών των στοιχειωδών σωματιδίων.

Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των επαγόμενων καταστάσεων είναι μικρές. Άρα, οι μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων αυτών πραγματοποιούνται με απορρόφηση ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος (ή χαμηλής συχνότητας).

Πυρήνες: ραδιοκύματα με συχνότητες μεταξύ 30 και 500 MHz ($\lambda = 1000$ έως 60 cm)

Ηλεκτρόνια: απορροφούν τα μικροκύματα με συχνότητες περίπου 9500 MHz ($\lambda = 3$ cm).

Απορρόφηση από πυρήνες ή από ηλεκτρόνια σε μαγνητικό πεδίο: **πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός** (NMR, Nuclear Magnetic Resonance), **ηλεκτρονικός συντονισμός στροφορμής** (ESR, Electron Spin Resonance).

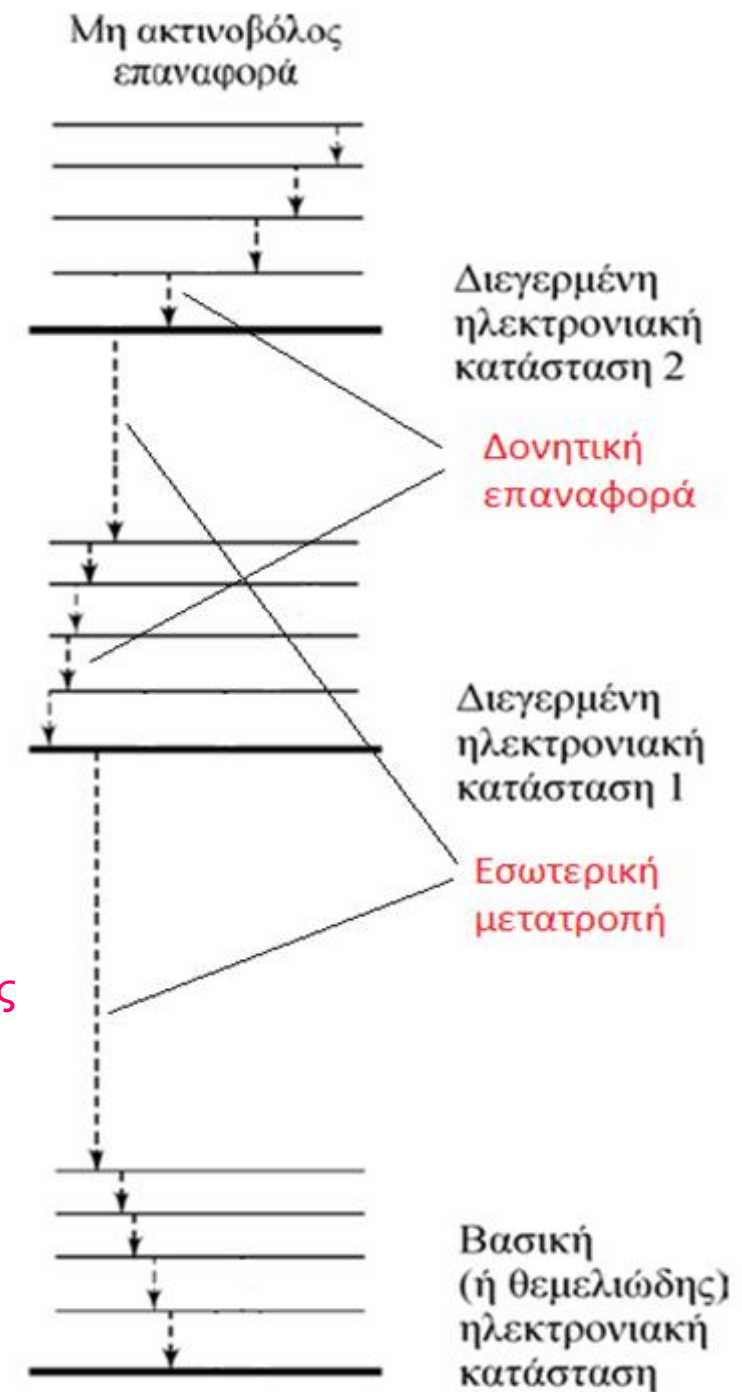
Μηχανισμοί αποδιέγερσης

Συνήθως, η διάρκεια ζωής ενός διεγερμένου ατόμου ή μορίου με απορρόφηση ακτινοβολίας είναι σύντομη.

Οι **μηχανισμοί αποδιέγερσης** ή **επαναφοράς** (relaxation processes) επιτρέπουν την επιστροφή του στη θεμελιώδη κατάσταση.

1. Αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας

- **Δονητική αποδιέγερση:** Απώλεια ενέργειας με μικρά βήματα, κατά τα οποία η ενέργεια διέγερσης μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια κατά τη σύγκρουση των σωματιδίων μεταξύ τους (και των μορίων του διαλύτη), με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος. Η δονητική αποδιέγερση είναι αποτελεσματικός μηχανισμός διότι **ο μέσος χρόνος ζωής δονητικά διεγερμένης κατάστασης είναι μόλις 10^{-15} s.**
- **Εσωτερική μετατροπή:** Αποδιέγερση μεταξύ του χαμηλότερου δονητικού επιπέδου διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης και του υψηλότερου δονητικού επιπέδου άλλης ηλεκτρονιακής κατάστασης.



2. Αποδιέγερση με φθορισμό και φωσφορισμό

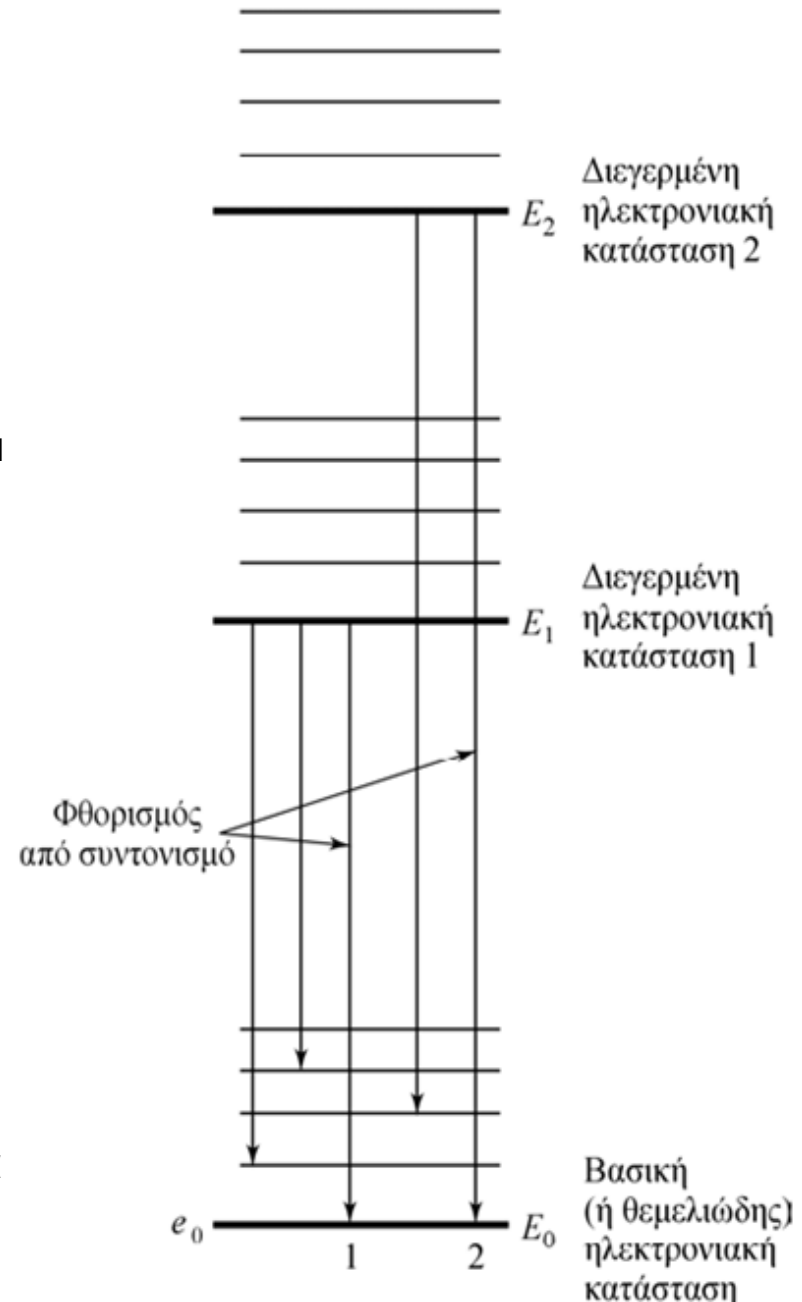
Εκπομπή φθορισμού και φωσφορισμού: τα μόρια και άτομα διεγείρονται με απορρόφηση δέσμης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας.

φθορισμός: συμπληρώνεται μέσα σε 10^{-5} s από τη διέγερση.

φωσφορισμός: χρόνους μεγαλύτερους από 10^{-5} s έως λεπτά ή ώρες μετά τη διακοπή ακτινοβολίας διέγερσης.

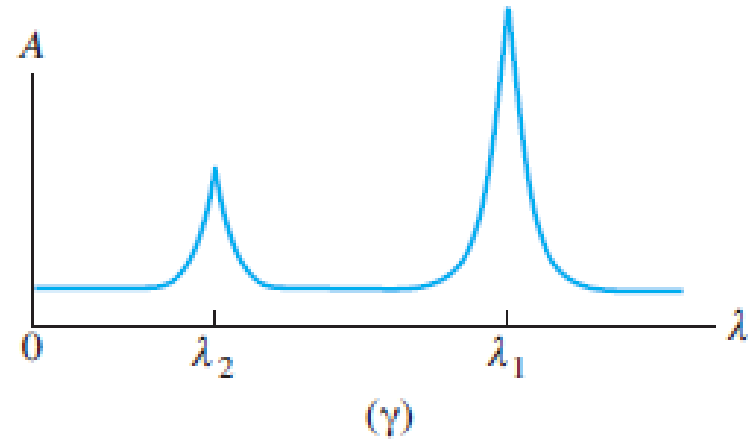
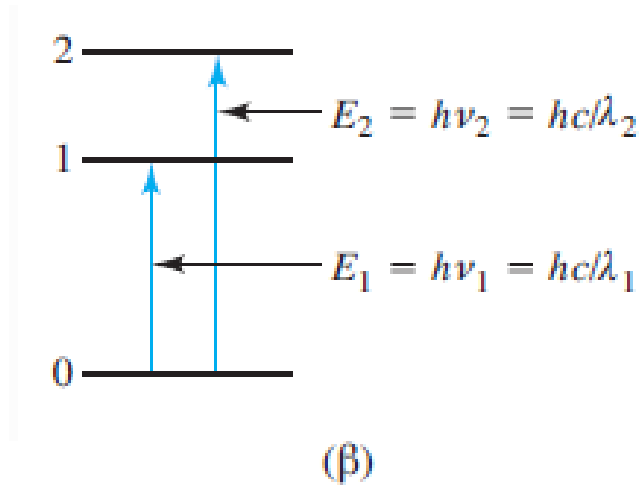
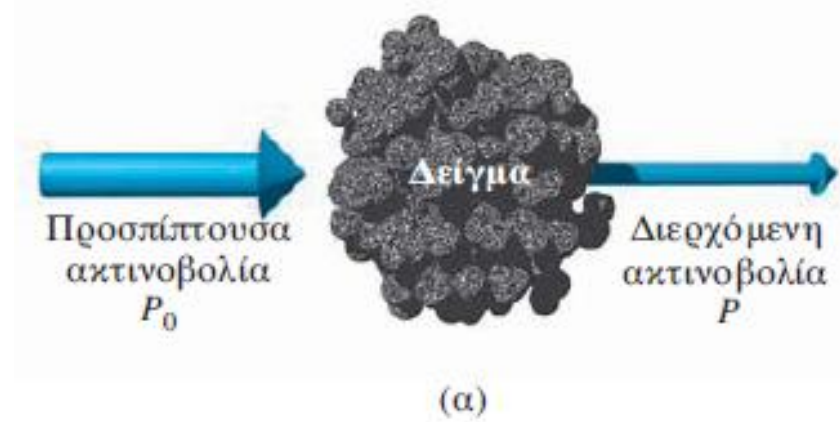
φθορισμός συντονισμού: η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει ακριβώς την ίδια συχνότητα με την ακτινοβολία διέγερσης (γραμμές 1 και 2). Το σωματίδιο διεγείρεται στις ενεργειακές καταστάσεις E_1 ή E_2 με ακτινοβολία ενέργειας $(E_1 - E_0)$ ή $(E_2 - E_0)$. Σε σύντομο διάστημα εκπέμπεται ακτινοβολία ίσης ενέργειας (συχνότητας). Παράγεται από **άτομα στην αέρια κατάσταση** τα οποία **δεν διαθέτουν δονητικές ενεργειακές καταστάσεις** που να επικάθινται στα ηλεκτρονικά επίπεδα.

Μη-συντονισμένος φθορισμός: Η διάρκεια ζωής των διεγερμένων δονητικών καταστάσεων (**μορίων σε διάλυμα ή αέρια**) είναι 10^{-15} s, δηλ. πολύ μικρότερη από τη διάρκεια ζωής των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων (10^{-8} s). Η δονητική αποδιέγερση πραγματοποιείται πριν από την ηλεκτρονική. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι μικρότερη από την απορροφούμενη ίση με την ενέργεια της δονητικής διέγερσης (**μετατόπιση Stokes, μήκους κύματος**).

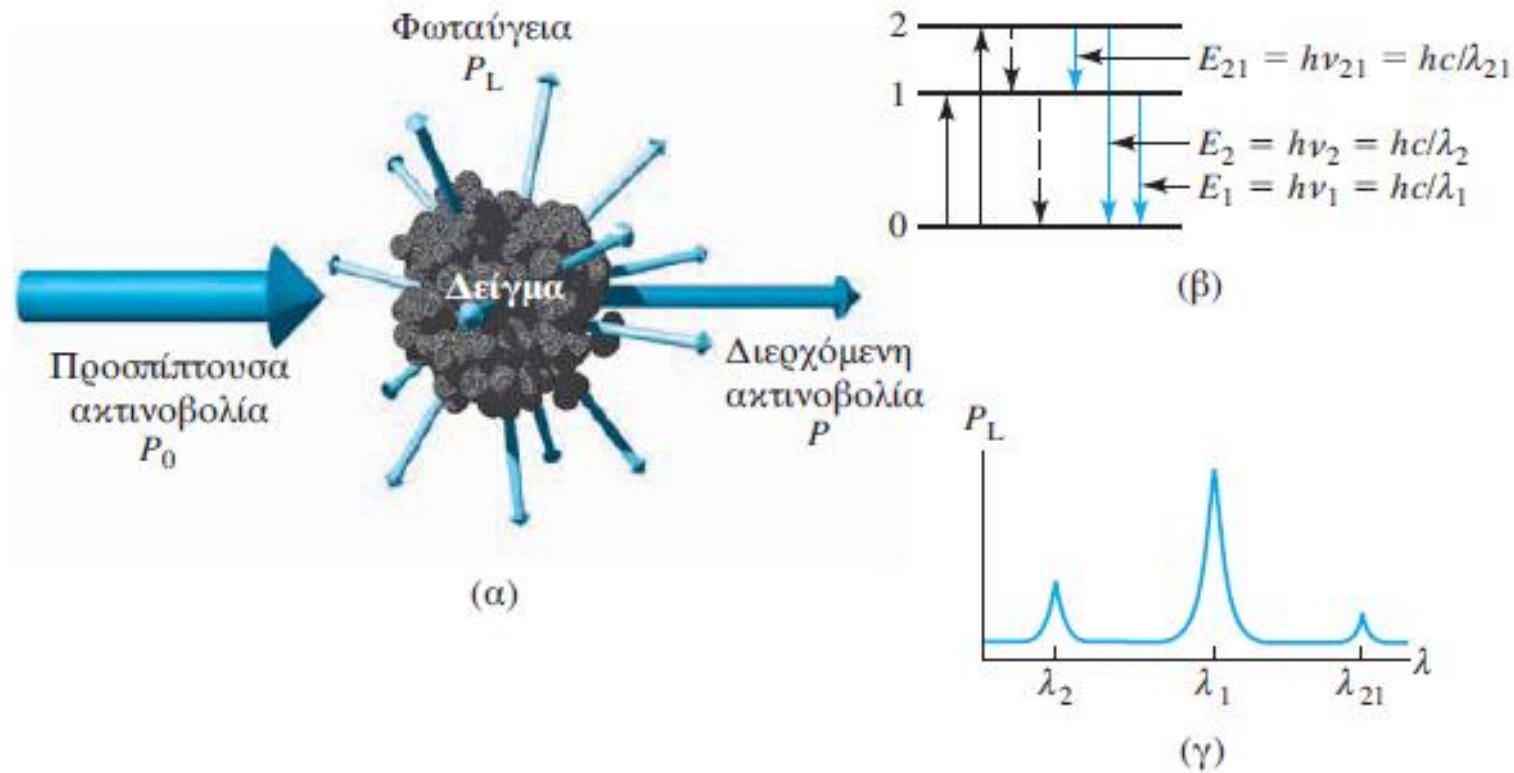


Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης

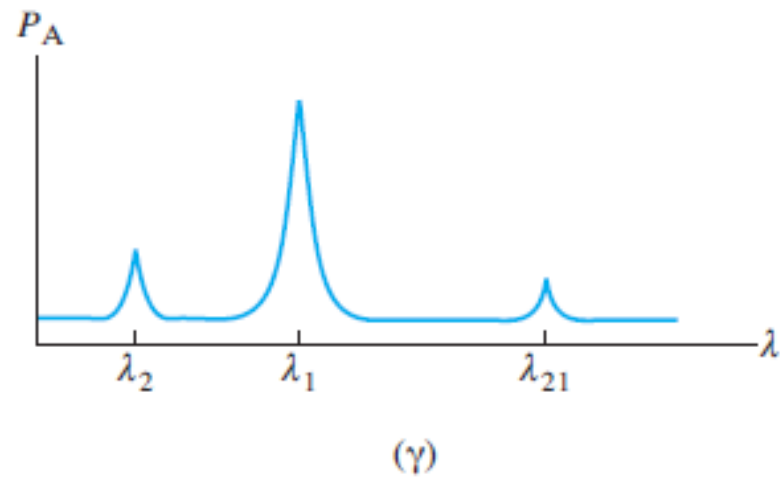
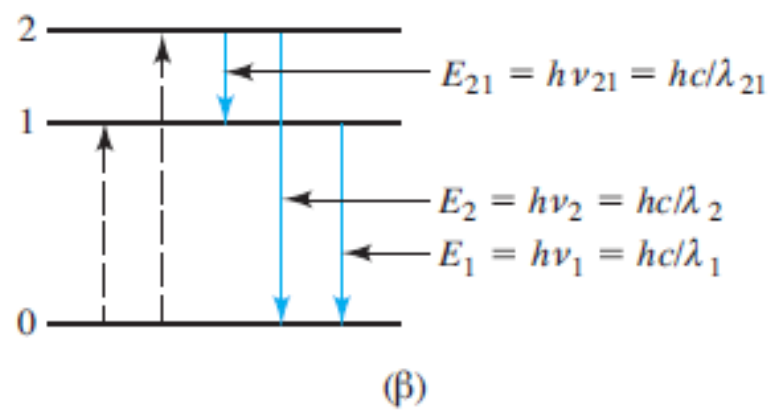
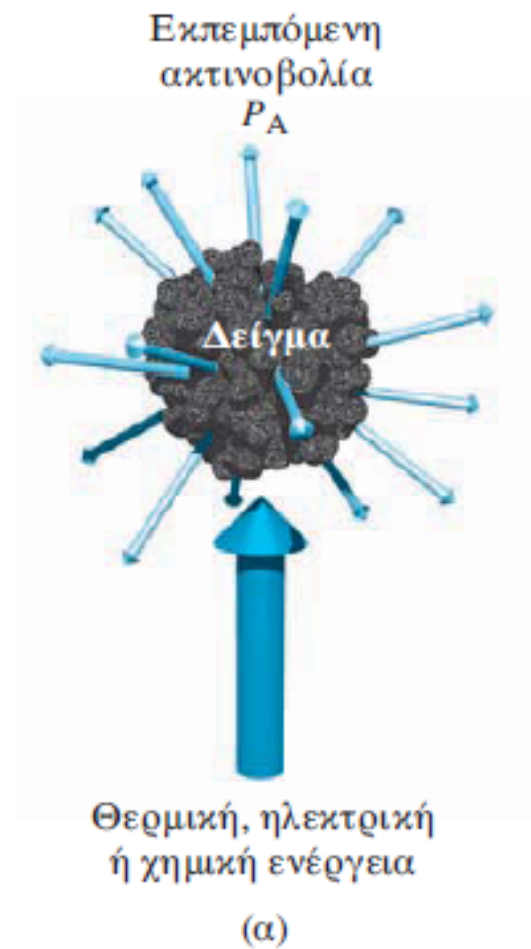
Ισχύς ακτινοβολίας P : είναι η ενέργεια της δέσμης ακτινοβολίας που φθάνει σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια ανά δευτερόλεπτο.



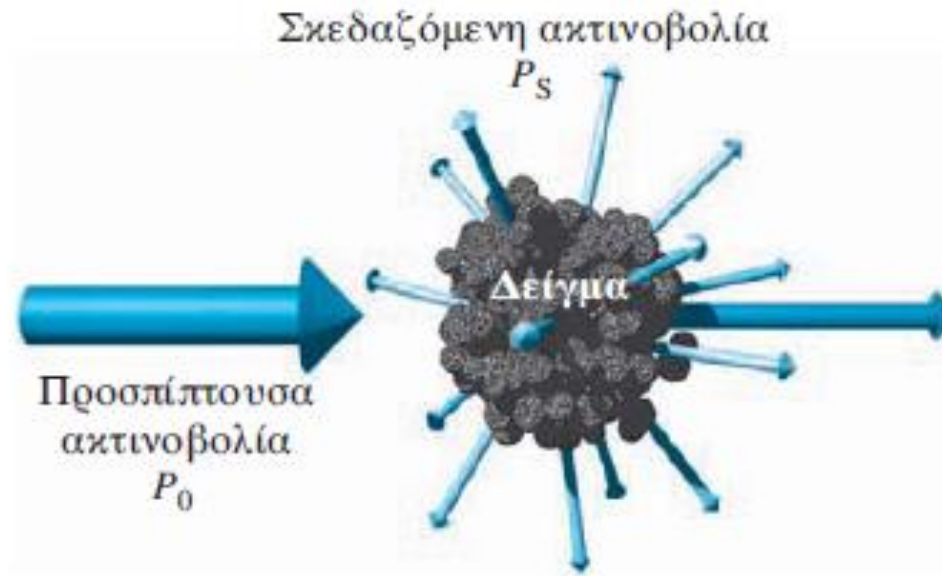
Διαδικασίες απορρόφησης. Μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολούμενης ισχύος P_0 απορροφάται, με αποτέλεσμα η διερχόμενη δέσμη να έχει χαμηλότερη ισχύ P . Για να υπάρξει απορρόφηση, η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης πρέπει να αντιστοιχεί σε μία από τις ενεργειακές διαφορές. Παραγόμενο φάσμα απορρόφησης.



φθορισμός και φωσφορισμός: Είναι αποτέλεσμα απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στη συνέχεια διασκορπισμού της ενέργειας ως ακτινοβολίας (α). Η απορρόφηση προκαλεί διέγερση των σωματιδίων προς την κατάσταση 1 ή 2 (β). Μετά τη διέγερση, το πλεόνασμα της ενέργειας μπορεί να χαθεί με εκπομπή ενός φωτονίου (φωταύγεια, που δείχνεται με συνεχές βέλος) ή μέσω διαδικασίας χωρίς ακτινοβολία (διακεκομμένες γραμμές). Η εκπομπή πραγματοποιείται προς όλες τις κατευθύνσεις και τα εκπεμπόμενα μήκη κύματος (γ) αντιστοιχούν στις διαφορές ενέργειας ανάμεσα στις διάφορες ενεργειακές στάθμες.



Εκπομπή και χημειοφωταύγεια: (α) το δείγμα διεγείρεται με εφαρμογή θερμικής, ηλεκτρικής ή χημικής ενέργειας. Η διέγερση δεν πραγματοποιείται από ακτινοβολούμενη ενέργεια. (β) Διάγραμμα ενεργειακής στάθμης - τα διακεκομμένα προς τα πάνω βέλη συμβολίζουν διεργασίες χωρίς ακτινοβολία. Τα συνεχή προς τα κάτω βέλη δείχνουν απώλεια ενέργειας εκπέμποντας ένα φωτόνιο. (γ) Παρατηρούμενο φάσμα κατά τη μέτρηση της ακτινοβολούμενης ισχύος P_A ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ .



Όταν η ακτινοβολία σκεδάζεται, η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του δείγματος μπορεί να είναι **ελαστική** ή **μη ελαστική σκέδαση**.

ελαστική σκέδαση: το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίδιο με εκείνο της πηγής ακτινοβολίας. Η ένταση της ελαστικώς σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται στη *νεφελομετρία* (nephelometry) και στη *θολωσιμετρία* (turbidimetry), όπως και στις μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων.

μη ελαστική σκέδαση: γίνεται χρήση της για την παραγωγή του δονητικού φάσματος των μορίων του δείγματος στη *φασματοσκοπία Raman*.

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι “φασματοχημικές” τεχνικές χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες. Σε όλες απαιτείται η μέτρηση της **ισχύος** της ακτινοβολίας P .

Κατηγορία ακτινοβολίας	Μετρούμενη ισχύς ακτινοβολίας	Σχέση με τη συγκέντρωση	Τύπος αναλυτικής τεχνικής
Εκπομπή Φωταύγεια	Εκπεμπόμενη, P_e Φωταυγάζουσα, P_l	$P_e = k c$ $P_l = k c$	Ατομική εκπομπή Ατομικός και μοριακός φθορισμός, φω- σφορισμός και χημειοφωταύγεια
Σκέδαση	Σκεδαζόμενη, P_{sc}	$P_{sc} = k c$	Σκέδαση Raman, θολωσιμετρία και νεφε- λομετρία
Απορρόφηση	Εισερχόμενη P_0 και διερχόμενη P	$-\log \frac{P}{P_0} = k c$	Ατομική και μοριακή απορρόφηση

Μετατροπή της ενέργειας ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα S (τάση ή ρεύμα), οπότε:

$$S = k P \text{ (} k \text{ είναι μια σταθερά)}$$

Πολλοί ανιχνευτές παρουσιάζουν μικρή αλλά σταθερή απόκριση ακόμα και χωρίς ακτινοβολία, γνωστή ως **σκοτεινό ρεύμα** (dark current). Οπότε:

$$S = k P + d$$

όπου d είναι το σκοτεινό ρεύμα, το οποίο είναι μικρό και σταθερό (κυκλώματα αντιστάθμισης μειώνουν το d σε μηδενικές τιμές).

Τεχνικές απορρόφησης

Οι ποσοτικές τεχνικές απορρόφησης απαιτούν **δύο μετρήσεις ισχύος**:

Μία πριν περάσει η δέσμη από το δείγμα που περιέχει τον αναλύτη (P_0) και μία μετά (P).

Δύο έννοιες οι οποίες συνδέονται με τη φασματομετρία απορρόφησης και σχετίζονται με τα μεγέθη P_0 και P , είναι η **διαπερατότητα** και η **απορρόφηση**.

Διαπερατότητα

Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ φωτονίων και απορροφούντων ατόμων ή μορίων η δέσμη εξασθενεί από P_0 σε P . Η **διαπερατότητα T** (transmittance) του υλικού ορίζεται ως το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας, το οποίο διέρχεται από το μέσο:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Η διαπερατότητα εκφράζεται συχνά και ως σχετικό % μέγεθος, δηλαδή

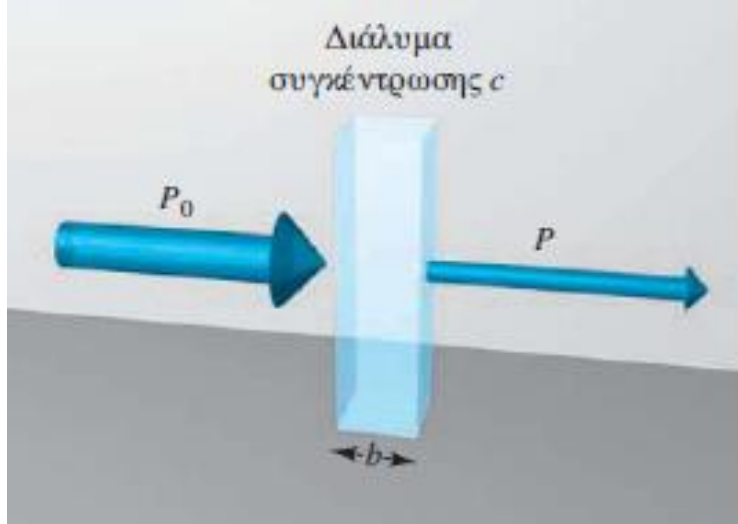
$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

Απορρόφηση

Η **απορρόφηση A** (absorbance) ενός μέσου ορίζεται από την εξίσωση

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

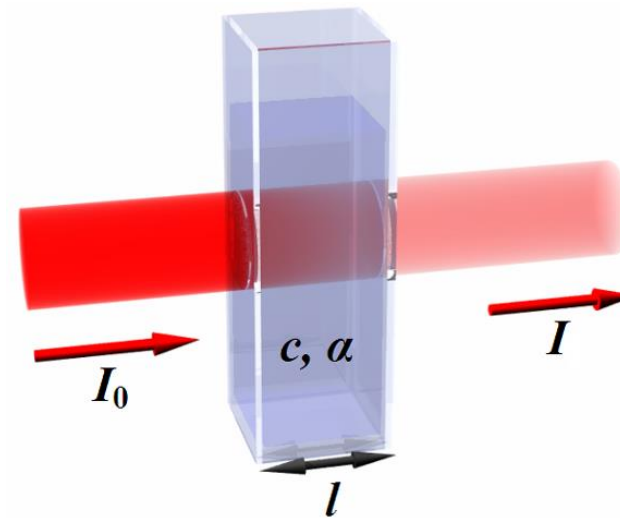
Σε αντίθεση με τη διαπερατότητα, η απορρόφηση του μέσου αυξάνει, όσο εξασθενεί η διερχόμενη δέσμη.



$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Εξασθένιση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος διαλύματος.



$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$



Φασματοφωτόμετρο UV-Vis διπλής δέσμης

Νόμος του Beer

Για **μονοχρωματική ακτινοβολία**, η απορρόφηση είναι ανάλογη με την οπτική διαδρομή ***b*** μέσα από το υλικό και τη συγκέντρωση ***c*** του απορροφούντος σωματιδίου

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

συγκέντρωση ***c*** σε mol/L και διαδρομή ***b*** σε cm,

ε καλείται **γραμμομοριακή απορροφητικότητα** (molar absorptivity) και έχει διαστάσεις $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Εξαρτάται από την απορροφούσα ουσία, το μέσο, το μήκος κύματος.

Συνήθεις τιμές: 0 - 10^5

Προσδιορίζεται πειραματικά

Ο νόμος του Beer αποτελεί τη βάση για την ποσοτική ανάλυση τόσο για τη μοριακή όσο και την ατομική φασματομετρία απορρόφησης

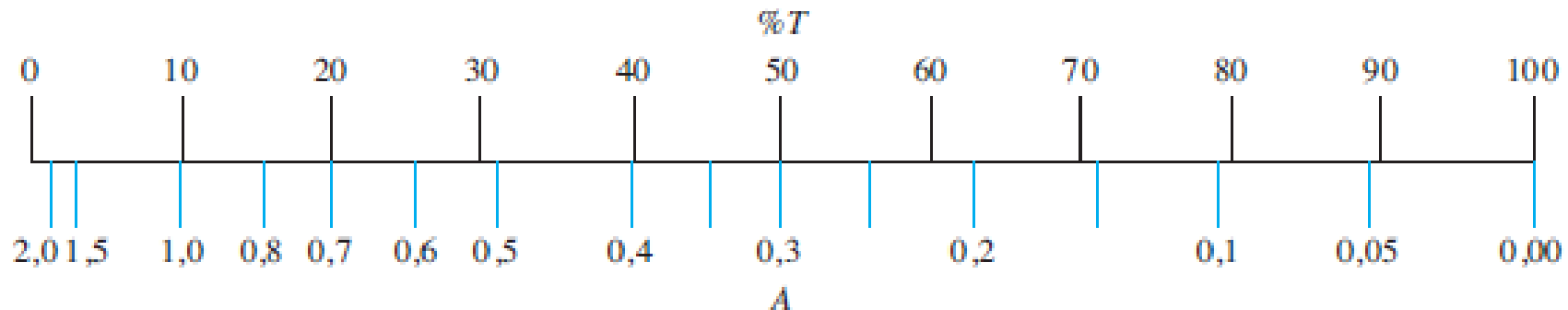
Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες / Ορατό (UV/Vis)

Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφεί, σχετίζεται γραμμικά προς την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer.

Είναι δυνατή η χάραξη στο όργανο ανάγνωσης μιας κλίμακας απορρόφησης.
Η κλίμακα δεν είναι γραμμική.



Κλίμακα ανάγνωσης ενός φωτομέτρου

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Το διάλυμα-δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα δοχείο με τοιχώματα διαπερατά στο φως (*κυψελίδα* (cell)). Στις διεπιφάνειες συμβαίνουν ανακλάσεις. (Θυμηθείτε το παράδειγμα κατά τη διέλευση δέσμης κίτρινου φωτός μέσω υάλινης κυψελίδας με νερό, χάνεται περίπου το 8,5% της ισχύος της από ανακλάσεις).

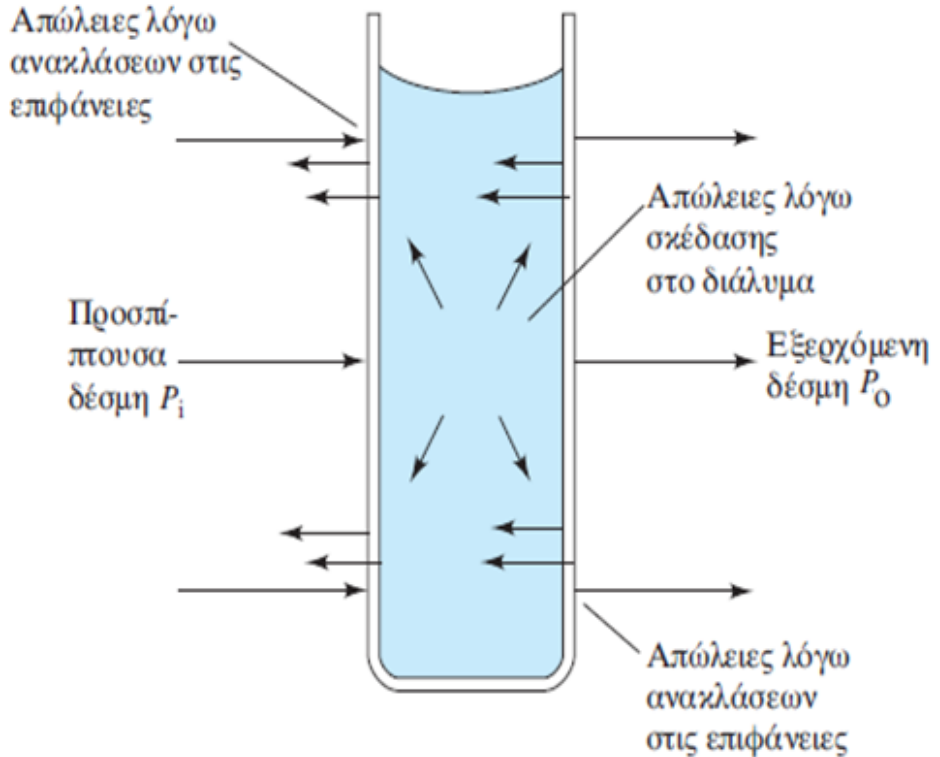
Εξασθένιση μιας δέσμης μπορεί να συμβεί και λόγω σκέδασης από τα μεγάλα μόρια αλλά και απορρόφησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας.

Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων *συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης που διαπερνά το διάλυμα του αναλύτη (P) με την ισχύ της δέσμης που διαπερνά την κυψελίδα, όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη (P_0).*

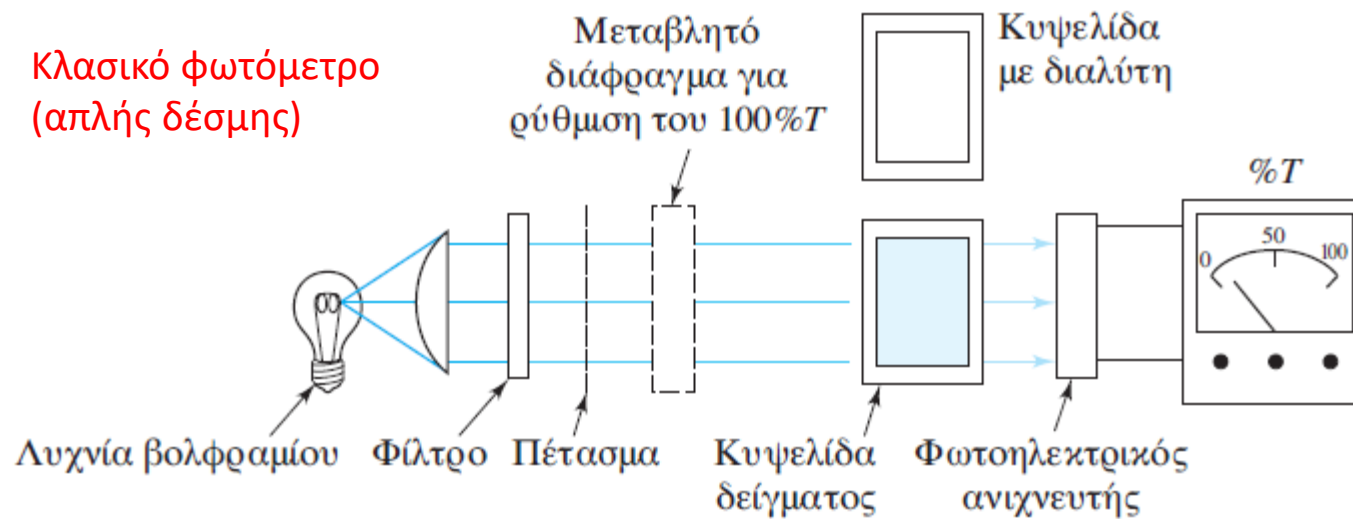
Η πειραματική διαπερατότητα και απορρόφηση, που προσεγγίζουν την πραγματική διαπερατότητα και απορρόφηση, υπολογίζονται με τις εξισώσεις

$$T = \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτης}}} = \frac{P}{P_0}$$

$$A = -\log \frac{P_{\text{διάλυμα}}}{P_{\text{διαλύτης}}} = \log \frac{P_0}{P}$$



ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ



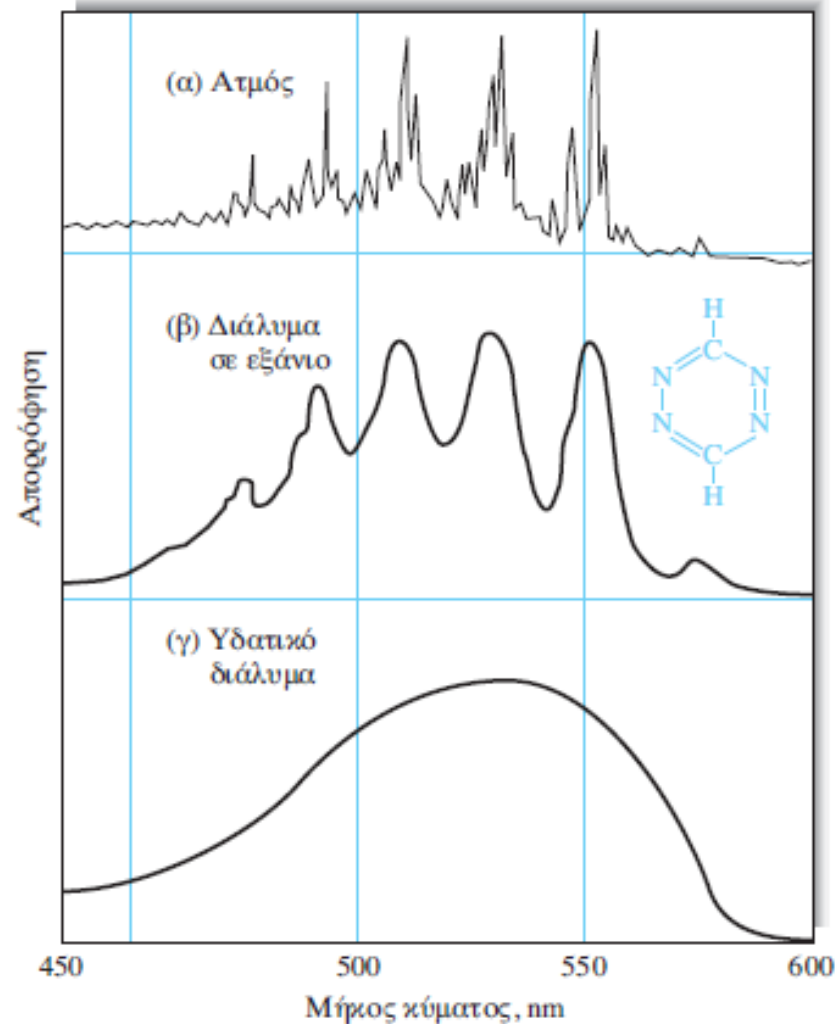
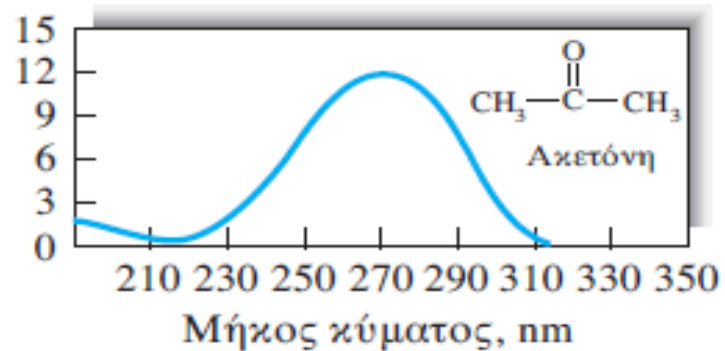
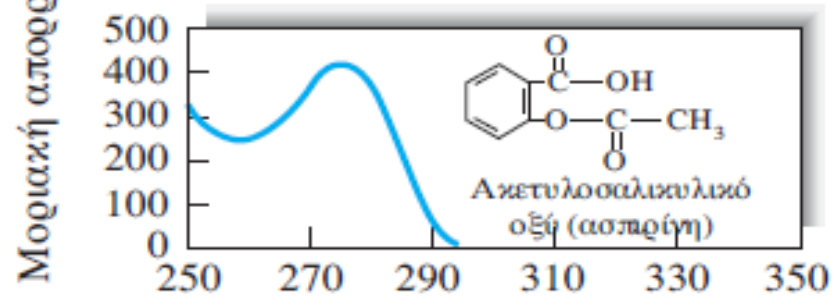
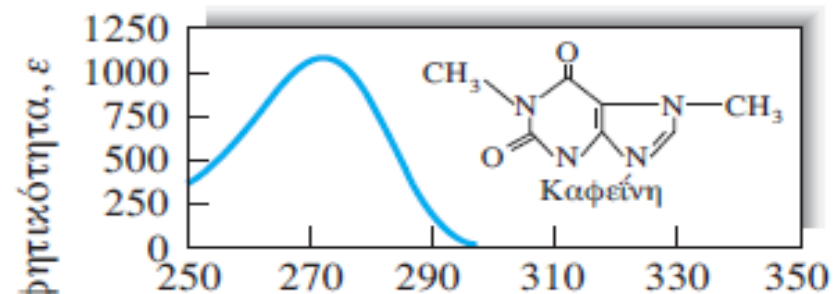
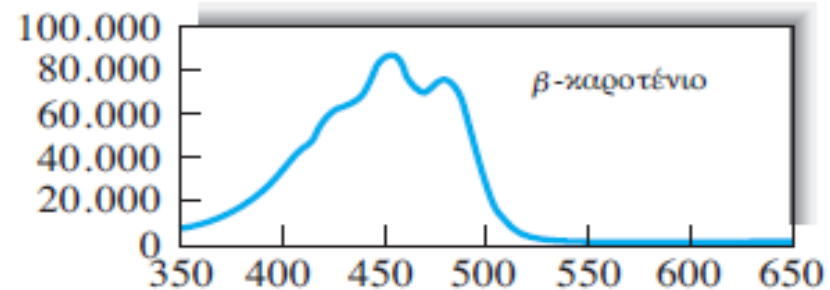
Η κλίμακα του οργάνου είναι γραμμική και εκτείνεται από 0 έως 100. Για να διαβάσουμε την διαπερατότητα ($T\%$) στην κλίμακα του οργάνου, πρέπει να προηγηθούν οι ρυθμίσεις:

α. του $0\% T$ (αναφέρεται και ως **ρύθμιση του σκοτεινού ρεύματος**). Πραγματοποιείται με κλειστό το μηχανικό πέτασμα, το οποίο απομονώνει τον ανιχνευτή ακτινοβολίας.

β. του $100\% T$ πραγματοποιείται με ανοιχτό το πέτασμα και με διαλύτη στην κυψελίδα. Η διαδικασία αυτή στην πραγματικότητα ρυθμίζει την P_0 στο 100% .

Όταν η κυψελίδα αναφοράς (με τον διαλύτη) αντικατασταθεί με την κυψελίδα του δείγματος, η κλίμακα δείχνει την $\% T$, όπως δείχνει η εξίσωση

$$\% T = \frac{P}{P_0} \times 100\% = \frac{P}{100\%} \times 100\% = P$$



Φάσματα απορρόφησης ορατού ή υπεριώδους για κάποιες οργανικές ενώσεις. Ο άξονας των y μπορεί να αντιπροσωπεύει την **απορρόφηση A** ή τη **(γραμμο)μοριακή απορροφητικότητα ϵ** . Ο άξονας των x **το μήκος κύματος**.

Εφαρμογή του νόμου του Beer σε μίγματα

Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά.

Εάν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διάφορων συστατικών στο μίγμα, η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος παρέχεται από τη σχέση

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \dots + \varepsilon_n bc_n$$

όπου οι δείκτες 1, 2, 3, ... , n αναφέρονται στα επιμέρους συστατικά του μίγματος.

Ιδιότητες λογαρίθμων

$$a^x = \theta \Leftrightarrow x = \log_a \theta$$

$$\log_a 1 = 0$$

$$\log_a a = 1$$

$$a^{\log_a \theta} = \theta$$

$$\log_a (\theta_1 \theta_2) = \log_a \theta_1 + \log_a \theta_2$$

$$\log_a \frac{\theta_1}{\theta_2} = \log_a \theta_1 - \log_a \theta_2$$

$$\log_a \theta^k = k \log_a \theta$$

$$\log_a a^x = x$$

$$\log_\beta \theta = \frac{\log_a \theta}{\log_a \beta}$$

Περιορισμοί στο νόμο του Beer

Συχνά παρουσιάζονται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης, όταν η οπτική διαδρομή b είναι σταθερή.

Πραγματικοί περιορισμοί

Ο νόμος του Beer περιγράφει την απορρόφηση υλικών που περιέχουν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αναλύτη.

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ($> 0,01 \text{ M}$), η μέση απόσταση μεταξύ των απορροφούντων μορίων, μειώνεται (κάθε μόριο επηρεάζει την κατανομή φορτίου των γειτονικών του. Μπορεί να μεταβάλλεται η ικανότητα των μορίων να απορροφούν ακτινοβολία ενός δεδομένου μήκους κύματος). *Το μέγεθος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση.*

Αποκλίσεις από τον νόμο του Beer μπορεί να παρατηρούνται επειδή *η γραμμομοριακή απορροφητικότητα εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης του μέσου.*

Δηλαδή, παρατηρούνται αποκλίσεις από τον νόμο του Beer, όταν μεταβολές της συγκέντρωσης προκαλούν σημαντικές μεταβολές του δείκτη διάθλασης n του διαλύματος. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με αντικατάσταση του ϵ , με την ποσότητα

$$\frac{\epsilon n}{(n^2 + 2)^2}$$

Η διόρθωση αυτή δεν είναι απαραίτητη για συγκεντρώσεις μικρότερες των $0,01 \text{ M}$.

Οργανολογικές αποκλίσεις λόγω του τρόπου μέτρησης της απορρόφησης

1. πολυχρωματική ακτινοβολία

Ο νόμος του Beer ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία. *Η χρήση ακτινοβολίας ενός και μόνο μήκους κύματος, δεν επιτυγχάνεται στην πράξη* (οι συσκευές που απομονώνουν τμήματα από συνεχή φάσματα διαφόρων πηγών, παράγουν συνήθως συμμετρικές ταινίες μηκών κύματος γύρω από μια επιλεγμένη τιμή).

Υποθέτουμε ότι: **α.** η ακτινοβολία αποτελείται από δύο μήκη κύματος λ' και λ'' και **β.** ο νόμος του Beer ισχύει για καθένα από τα δύο μήκη κύματος. Έχουμε:

$$A' = \log \frac{P_0'}{P'} = \varepsilon' bc \quad \text{ή} \quad P_0' / P' = 10^{\varepsilon' bc} \quad P' = P_0' 10^{-\varepsilon' bc}$$

Ανάλογα, για το άλλο μήκος κύματος $P'' = P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}$

Για τη μέτρηση της απορρόφησης από τα δύο μήκη κύματος, η ισχύς της δέσμης που εξέρχεται από το διάλυμα είναι: $P' + P''$

και αυτής που εξέρχεται από τον διαλύτη, είναι: $P_0' + P_0''$

Συνεπώς, η μετρούμενη απορρόφηση A_m θα είναι: $A_m = \log \frac{(P_0' + P_0'')}{(P' + P'')}$

Αντικαθιστώντας τα P' και P'' λαμβάνουμε

$$A_m = \log \frac{P_0' + P_0''}{P_0' 10^{-\varepsilon' bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc}}$$

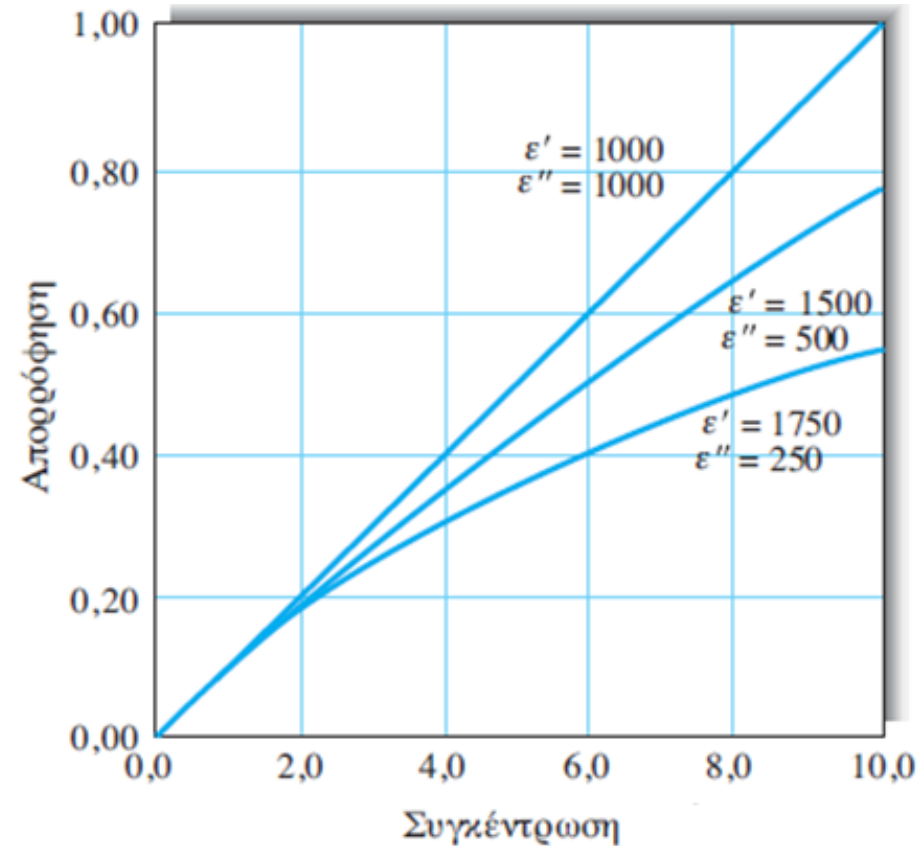
ή $A_m = \log(P_0' + P_0'') - \log(P_0' 10^{-\varepsilon' bc} + P_0'' 10^{-\varepsilon'' bc})$

Αν $\varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon$ η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην

$$A_m = \varepsilon bc$$

οπότε ισχύει και ο νόμος του Beer.

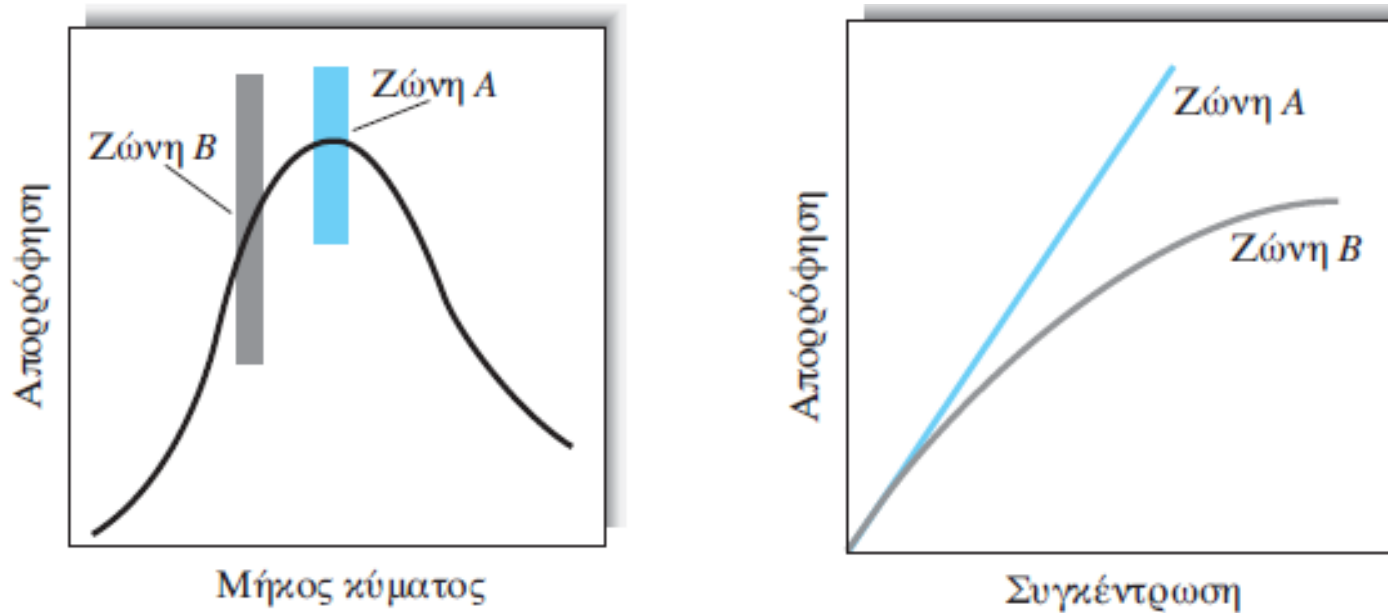
Η σχέση μεταξύ απορρόφησης (A_m) και συγκέντρωσης παύει να είναι γραμμική όταν διαφέρουν οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες. Η απόκλιση είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των ε' και ε'' .



Αποκλίσεις από τον νόμο του Beer λόγω πολυχρωματικής ακτινοβολίας. Το δείγμα έχει τις γραμμομοριακές απορροφήσεις, που δείχνονται, για τα δύο μήκη κύματος λ' και λ'' .

Πειραματικά, αποδεικνύεται ότι οι αποκλίσεις από το νόμο του Beer, λόγω πολυχρωματικής ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρές όταν η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος πραγματοποιείται σε φασματική περιοχή μικρής μεταβολής των τιμών της γραμμομοριακής απορροφητικότητας ως προς το μήκος κύματος.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά, ότι με μετρήσεις απορρόφησης στο μέγιστο κορυφών, οι αποκλίσεις από τον νόμο του Beer δεν είναι σημαντικές (εφόσον το δραστικό εύρος της ζώνης του μονοχρώματου ή του φίλτρου $\Delta\lambda_{\text{δραστ}} < 1/10$ του ημιεύρους της κορυφής απορρόφησης).



Επίδραση της πολυχρωματικότητας της ακτινοβολίας στον νόμο του Beer. Με μετρήσεις στη ζώνη Α οι αποκλίσεις είναι μικρές, επειδή το ϵ δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε όλο το εύρος της ζώνης. Με μετρήσεις στη ζώνη Β οι αποκλίσεις είναι εντονότερες, επειδή το ϵ μεταβάλλεται σημαντικά στην περιοχή της.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Να μετατραπούν οι παρακάτω τιμές διαπερατότητας %, σε απορροφήσεις:

(α) 29,9, (β) 86,1, (γ) 2,97.

$$A = -\log_{10} T$$

Να μετατραπούν οι παρακάτω τιμές απορρόφησης σε διαπερατότητα %:

(α) 0,278, (β) 1,499, (γ) 0,039.

$$A = -\log T$$

$$-A = \log T$$

$$10^{-A} = 10^{\log T} = T$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

(α) Ποια είναι η τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί σε 45,0% T ?

$$A = -\log T = -\log 0,45 = 0,347$$

(β) Ένα διάλυμα συγκέντρωσης 0,010 M έχει διαπερατότητα $T = 45,0\%$ σε κάποιο μήκος κύματος. Ποια θα είναι η % T για ένα διάλυμα 0,020 M της ίδιας ένωσης ?

Νόμος του Beer: Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης.
Έτσι, η απορρόφηση θα διπλασιαστεί σε διπλάσια συγκέντρωση διαλύματος.
Δηλ. 0,694.

$$A = -\log T$$

$$-A = \log T$$

$$10^{-A} = 10^{\log T} = T = 10^{-0,694} = 0,202$$

$$\text{Άρα } \%T = 20,2\%$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα, η φαινόλη στα 211 nm, έχει $\log \varepsilon = 4,12$. Σε ποια περιοχή συγκεντρώσεων μπορεί η φαινόλη να προσδιορισθεί φωτομετρικά, όταν με κυψελίδα 2,00 cm, οι τιμές απορρόφησης πρέπει να βρίσκονται μεταξύ 0,1 και 0,9;

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ένα διάλυμα ουσίας X συγκέντρωσης $3,78 \times 10^{-3} M$ έχει διαπερατότητα $T = 21,2\%$, όταν μετρείται σε κυψελίδα $2,00 \text{ cm}$. Ποια πρέπει να είναι η συγκέντρωση διαλύματος της ίδιας ουσίας X σε κυψελίδα $1,00 \text{ cm}$ για να τριπλασιασθεί η διαπερατότητά του;

$$A_1 = -\log T_1 = \cancel{\epsilon} b_1 c_1$$
$$A_2 = -\log T_2 = \overline{-\log 3T_1} = \overline{\cancel{\epsilon} b_2 x_2}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

(α) Διάλυμα μιας ένωσης Α συγκέντρωσης $3,96 \times 10^{-4} \text{ M}$ έχει απορρόφηση 0,624 στα 238 nm, με κυψελίδα 1,00 cm. Ένα λευκό (τυφλό) διάλυμα που περιέχει μόνο το διαλύτη έχει απορρόφηση 0,029 στο ίδιο μήκος κύματος. Να βρεθεί η γραμμομοριακή απορροφητικότητα της ένωσης Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{0.624 - 0.029}{(3.96 \times 10^{-4} \text{ M})(1.00 \text{ cm})} = 1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(β) Η απορρόφηση διαλύματος της ένωσης A, άγνωστης συγκέντρωσης στον ίδιο διαλύτη και ίδια κυψελίδα (όπως στο (α)), είναι 0,375 στα 238 nm. Να βρεθεί η συγκέντρωση του διαλύματος.

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.375 - 0.029}{(1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 2.31 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(γ) Ένα πυκνό διάλυμα της ένωσης A στον ίδιο διαλύτη αραιώθηκε από έναν αρχικό όγκο 2,00 mL σε τελικό όγκο 25,00 mL. Η απορρόφηση του διαλύματος αυτού είναι 0,733. Ποια είναι η συγκέντρωση της ένωσης A στο πυκνό διάλυμα?

$$c = \underbrace{\left(\frac{2.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \right)}_{\text{παράγοντας αραιώσεως}} \frac{0.733 - 0.029}{(1.50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 5.87 \times 10^{-3} \text{ M}$$

παράγοντας
αραίωσης

2. Οργανολογικές αποκλίσεις λόγω παράσιτης ακτινοβολίας

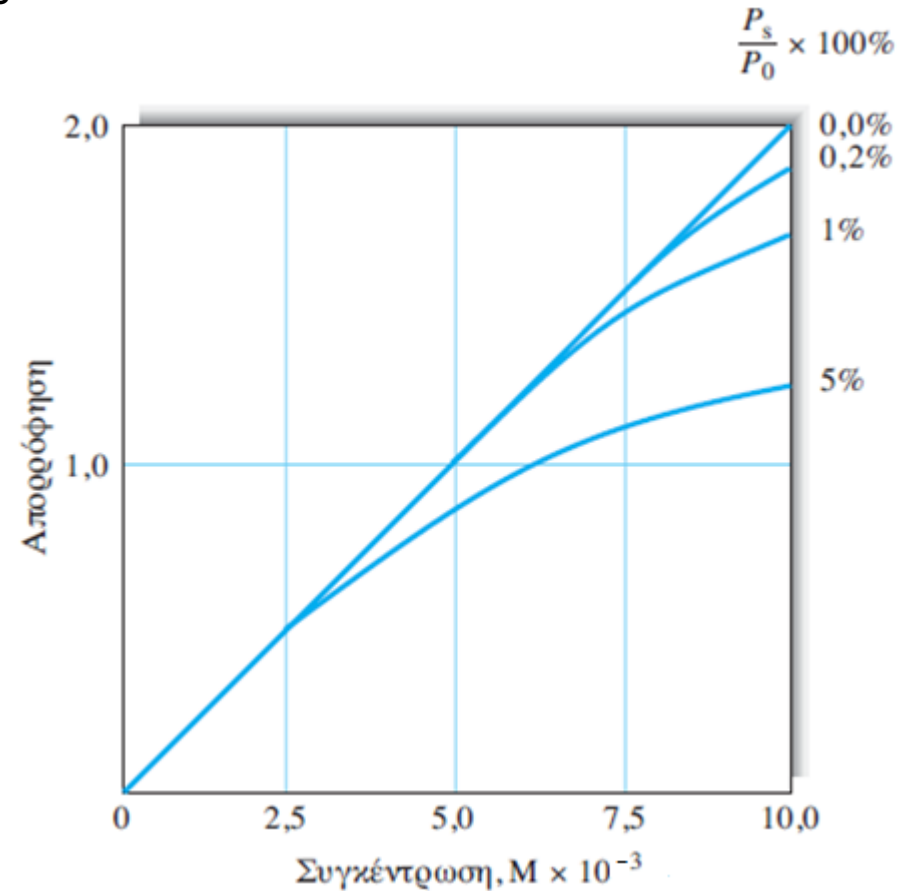
Η ακτινοβολία που εξέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, αναμιγνύεται συνήθως με μικρές ποσότητες παράσιτης ακτινοβολίας, που φθάνει στη σχισμή εξόδου, ως αποτέλεσμα σκέδασης και ανακλάσεων σε διάφορες εσωτερικές επιφάνειες.

Όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις παρουσία παράσιτης ακτινοβολίας, η παρατηρούμενη απορρόφηση παρέχεται από τη σχέση

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

όπου P_s είναι η ισχύς της παράσιτης ακτινοβολίας.

Οι οργανολογικές αποκλίσεις οδηγούν σε τιμές απορρόφησης μικρότερες σε σχέση με τις θεωρητικές τιμές. Οδηγούν πάντοτε σε αρνητικά σφάλματα απορρόφησης.



Γραφική παράσταση της A' ως προς τη συγκέντρωση για διάφορα ποσοστά παράσιτης ακτινοβολίας ($P_s/P_0 \times 100$). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις και για μεγαλύτερες οπτικές διαδρομές, η παράσιτη ακτινοβολία προκαλεί σημαντικές αποκλίσεις από τη γραμμικότητα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Εάν η πραγματική απορρόφηση ενός δείγματος είναι 1,00 και υπάρχει 2,0% παράσιτη ακτινοβολία $((P_S / P_0) \times 100)$, να βρεθεί η μετρούμενη απορρόφηση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$A = 1,00$ άρα $T = 10^{-A} = 10^{-1,00} = 0,10$ ή $T = 10,0\%$.

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{10}{100} = \frac{0,1}{1}$$

Εάν η παράσιτη ακτινοβολία με ισχύ P_S διέρχεται από το δείγμα και το διαλύτη, η μετρούμενη διαπερατότητα είναι

$$T = \frac{P + P_S}{P_0 + P_S}$$

Εάν η παράσιτη ακτινοβολία είναι 2,0% τότε $P_S = 0,020$. Καθώς $P / P_0 = 0,10$, τότε

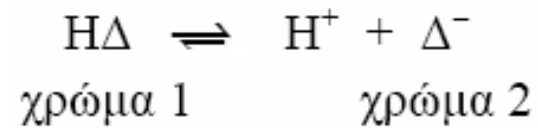
$$T = \frac{P + P_S}{P_0 + P_S} = \frac{0,10 + 0,020}{1 + 0,020} = 0,117$$

Για τη μετρούμενη απορρόφηση $A = -\log T = -\log 0,117 = 0,929$, αντί για 1,00

Φαινομενικές χημικές αποκλίσεις λόγω αλλαγών της συγκέντρωσης εξ αιτίας των χημικών μεταβολών

Φαινομενικές αποκλίσεις από τον νόμο του Beer εμφανίζονται όταν ο αναλύτης δίσταται ή αντιδρά με τον διαλύτη και παράγει προϊόντα που έχουν διαφορετικό από αυτόν φάσμα απορρόφησης.

Τυπικό παράδειγμα είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες (δίστανται). Η αλλαγή του χρώματος που συνδέεται με έναν τυπικό δείκτη HΔ, οφείλεται στη μετατόπιση της ισορροπίας:



Η μετατόπιση της ισορροπίας λόγω αραίωσης οδηγεί σε απόκλιση από το νόμο του Beer

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες ενός ασθενούς οξέος $\text{H}\Delta$ ($K_a = 1,42 \times 10^{-5}$) και της συζυγούς βάσης Δ^- στα 430 και 570 nm προσδιορίσθηκαν με μέτρηση ισχυρώς όξινων και ισχυρώς βασικών διαλυμάτων του.

Αποτελέσματα των μετρήσεων

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
$\text{H}\Delta$	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
Δ^-	$2,06 \times 10^4$	$9,61 \times 10^2$

Να υπολογισθεί η απορρόφηση μη ρυθμισμένων (ως προς το pH) υδατικών διαλυμάτων του οξέος σε συγκεντρώσεις $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ έως $1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Υπολογισμός γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των σωματιδίων $[H\Delta]$ και $[\Delta^-]$ σε ένα διάλυμα στο οποίο η ολική συγκέντρωση του δείκτη είναι $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$. Ισχύει



Από την εξίσωση της διάστασης: $[H^+] = [\Delta^-]$

Επιπλέον,

το άθροισμα των συγκεντρώσεων των δύο ειδών σωματιδίων του οξέος-δείκτη πρέπει να είναι ίσο με την ολική γραμμομοριακή αναλυτική συγκέντρωσή του.

$$\text{Δηλαδή: } [\Delta^-] + [\text{H}\Delta] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Αντικαθιστώντας τις δύο παραπάνω σχέσεις στην έκφραση του K_a , παίρνουμε

$$\frac{[\Delta^-]^2}{2,0 \times 10^{-5} - [\Delta^-]} = 1,42 \times 10^{-5}$$

$$[\Delta^-]^2 + 1,42 \times 10^{-5} [\Delta^-] - 2,84 \times 10^{-10} = 0$$

από τη (θετική) ρίζα της εξίσωσης προκύπτει:

$$[\Delta^-] = 1,12 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}\Delta] = 2,0 \times 10^{-5} - 1,12 \times 10^{-5} = 0,88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
$\text{H}\Delta$	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
Δ^-	$2,06 \times 10^4$	$9,61 \times 10^2$

Υπολογίζουμε την απορρόφηση του διαλύματος στα δύο λ.

$$A = \epsilon_{\Delta^-} b [\Delta^-] + \epsilon_{\text{H}\Delta} b [\text{H}\Delta]$$

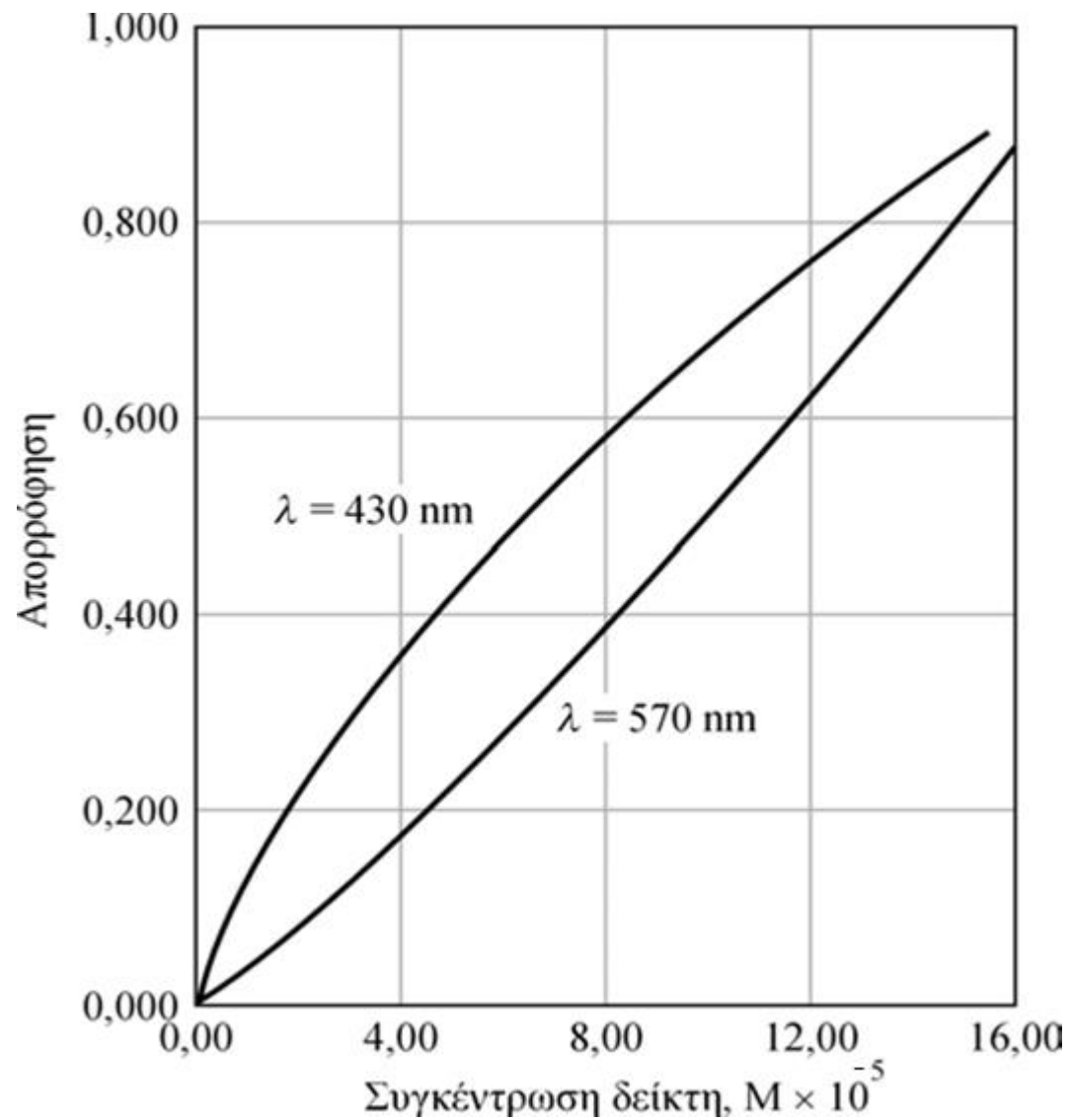
$$A_{430} = (2,06 \times 10^4 \times 1,0 \times 1,12 \times 10^{-5}) + (6,30 \times 10^2 \times 1,0 \times 0,88 \times 10^{-5}) = 0,236$$

Ανάλογα, στα 570 nm:

$$A_{570} = (9,61 \times 10^2 \times 1,0 \times 1,12 \times 10^{-5}) + (7,12 \times 10^3 \times 1,0 \times 0,88 \times 10^{-5}) = 0,073$$

Αναλυτικά δεδομένα, που μπορούν να ληφθούν με τον ίδιο τρόπο

$C_{\text{H}\Delta}, \text{M}$	$[\text{H}\Delta]$	$[\Delta^-]$	A_{430}	A_{570}
$2,00 \times 10^{-5}$	$0,88 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4,00 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8,00 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12,00 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16,00 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887



Γραφική παράσταση των δεδομένων

Απεικονίζει τις αποκλίσεις από τον νόμο του Beer, που οφείλονται στη διάσπαση ή σύζευξη σωματιδίων με διαφορετικές γραμμομοριακές απορροφητικότητες.

Ανάλυση μιγμάτων ουσιών

Είδαμε ότι, *ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά*. Απουσία αλληλεπίδρασης μεταξύ των διάφορων συστατικών στο μίγμα, η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος παρέχεται από τη σχέση

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n$$

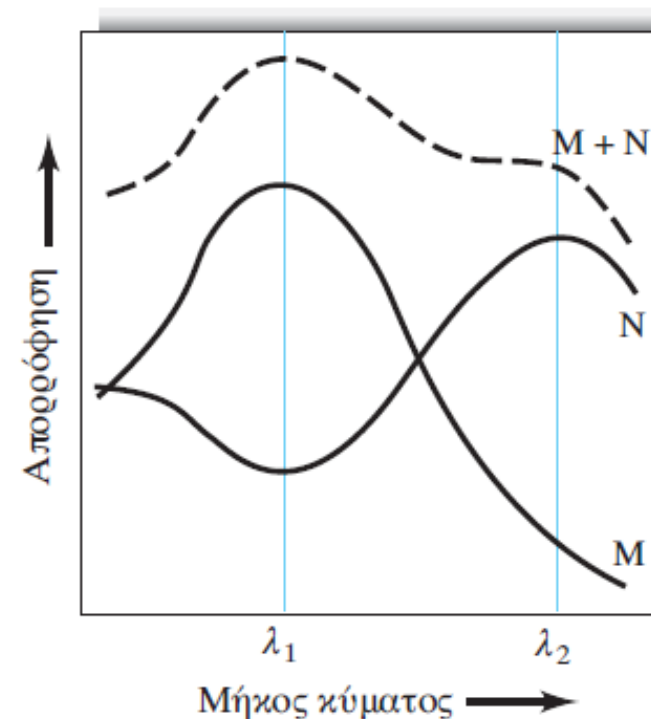
Η σχέση αυτή καθιστά εφικτό τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών ενός μίγματος, ακόμα κι αν τα φάσματά τους επικαλύπτονται.

Παράδειγμα: Στο μίγμα δεν υπάρχει κανένα μήκος κύματος στο οποίο η απορρόφηση να οφείλεται μόνο στη μία ουσία. Οι απορροφήσεις του μίγματος των ουσιών M και N στα δύο διαφορετικά μήκη κύματος λ_1 και λ_2 , αποδίδονται από τις εξισώσεις

$$A_1 = \varepsilon_{M_1} b c_M + \varepsilon_{N_1} b c_N$$

$$A_2 = \varepsilon_{M_2} b c_M + \varepsilon_{N_2} b c_N$$

Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες υπολογίζονται με πρότυπα διαλύματα των M και N. Οι απορροφήσεις του μίγματος, A_1 και A_2 και η οπτική διαδρομή, b , είναι πειραματικά μετρήσιμες. *Οι σχέσεις αυτές έχουν εφαρμογή μόνο όταν ισχύει ο νόμος του Beer και εφόσον δεν υπάρχει κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο προσδιοριζόμενων συστατικών.*



Φασματοφωτομετρική μελέτη συμπλόκου ιόντος

Η φασματοφωτομετρία είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των σύμπλοκων ιόντων στο διάλυμα και για τον καθορισμό των σταθερών σχηματισμού τους.

Πολλές φασματοφωτομετρικές μελέτες συμπλόκων αφορούν συστήματα στα οποία ένα αντιδραστήριο ή το προϊόν απορροφά.

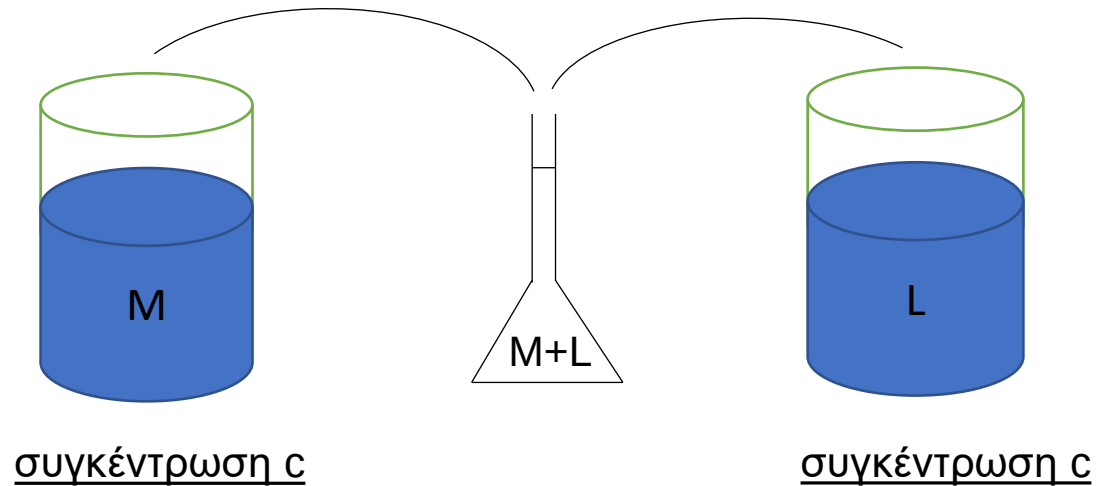
Πλεονέκτημα της τεχνικής: οι ποσοτικές μετρήσεις απορρόφησης μπορούν να εκτελούνται χωρίς να διαταραχθεί η ισορροπία του υπό εξέταση συστήματος.

Μέθοδος των συνεχών μεταβολών για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των σύμπλοκων ιόντων

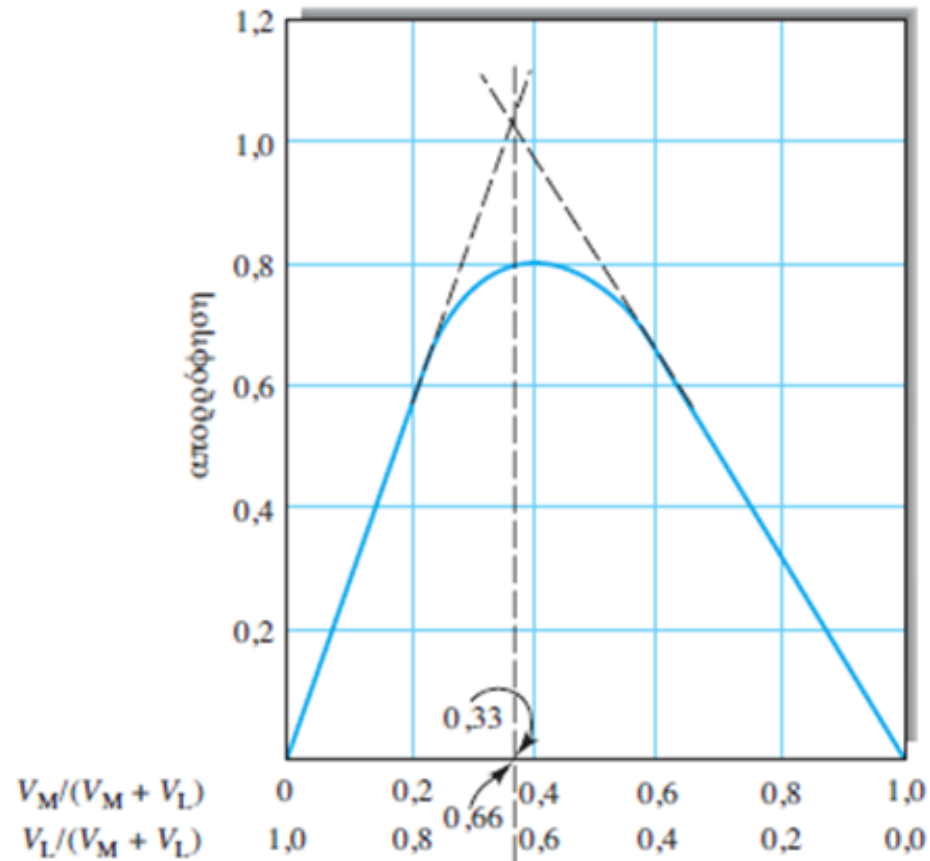
Διαλύματα κατιόντος (M) και υποκαταστάτη (L) με ίδιες αναλυτικές συγκεντρώσεις, αναμιγνύονται με τέτοιο τρόπο ώστε:

1. ο συνολικός όγκος να είναι σταθερός
2. το σύνολο των moles των αντιδρώντων να είναι σταθερό (προκύπτει από τα παραπάνω)
3. η αναλογία moles των αντιδρώντων να διαφέρει συστηματικά (π.χ. 9:1, 8:2, 7:3, κλπ).

Η απορρόφηση κάθε διαλύματος μετρείται σε κατάλληλο μήκος κύματος και παριστάνεται γραφικά ως προς το ογκομετρικό (ή το γραμμομοριακό) κλάσμα του ενός από τα αντιδρώντα.



Μέθοδος των συνεχών μεταβολών



Η μέγιστη απορρόφηση επιτυγχάνεται στη σύσταση εκείνη που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία του επικρατέστερου συμπλόκου

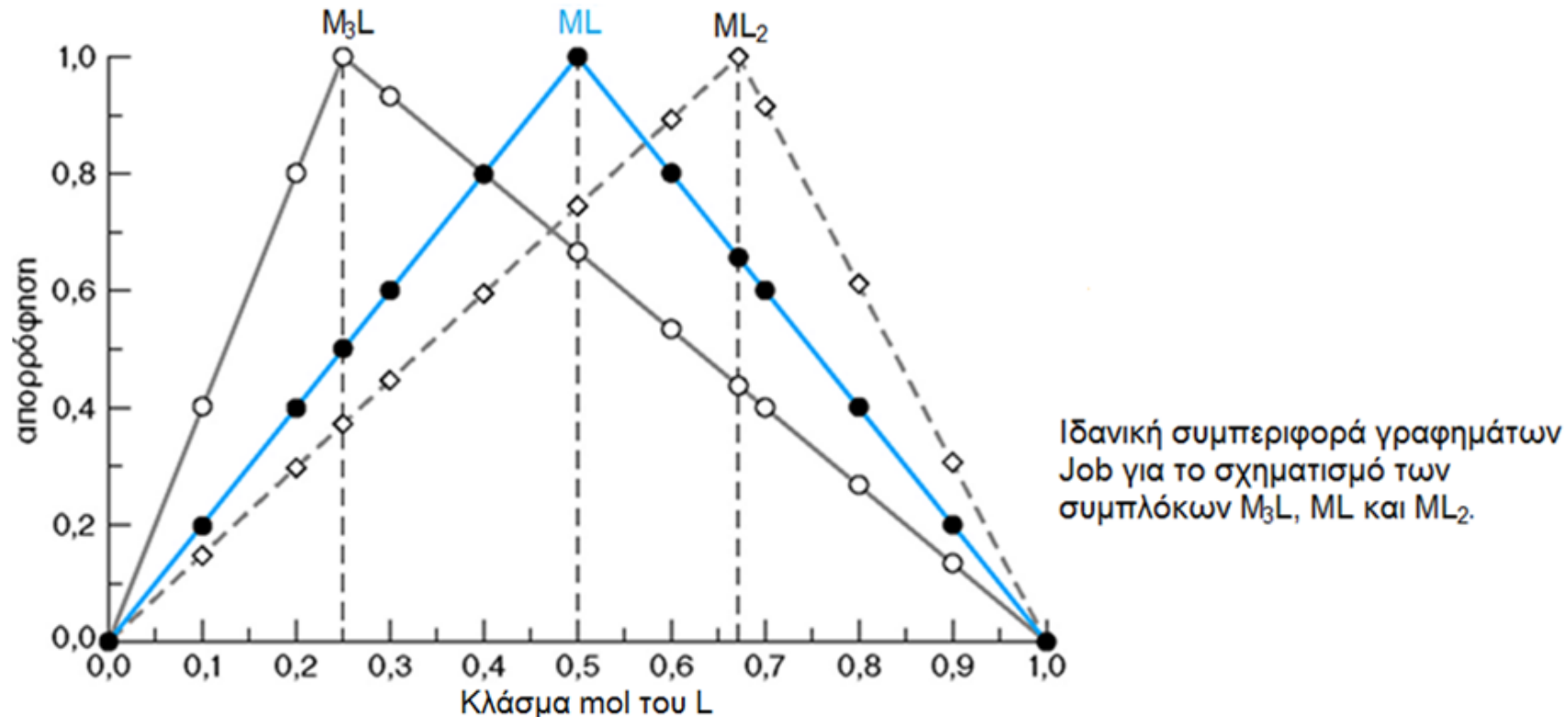
Επειδή $V_M / (V_M + V_L)$ είναι 0,33 και $V_L / (V_M + V_L)$ είναι 0,66, V_M / V_L είναι $0.33 / 0.66$,

σημαίνει ότι το σύμπλοκο έχει τον τύπο **ML₂**.

ογκομετρικό (ή το γραμμομοριακό ή το μοριακό)
κλάσμα του καθενός από τα αντιδρώντα

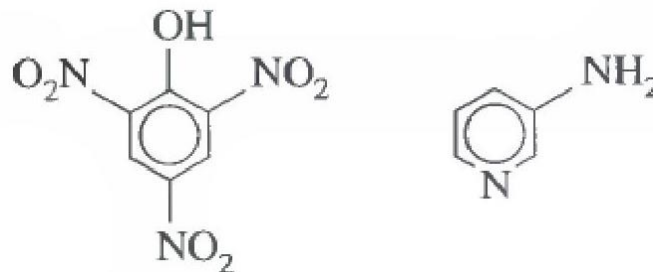
Εφαρμογή της μεθόδου των συνεχών μεταβολών – Παρατηρήσεις

- ✓ Επιβεβαιώνεται ότι το σύμπλοκο ακολουθεί το νόμο του Beer
- ✓ Χρησιμοποιείται σταθερή ιοντική ισχύς και pH, αν είναι δυνατόν
- ✓ Λαμβάνονται μετρήσεις σε περισσότερα μήκη κύματος. Το μέγιστο στις καμπύλες πρέπει να εμφανίζεται στο ίδιο γραμμομοριακό κλάσμα σε κάθε μήκος κύματος
- ✓ Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε διαφορετικές ολικές συγκεντρώσεις $M + L$



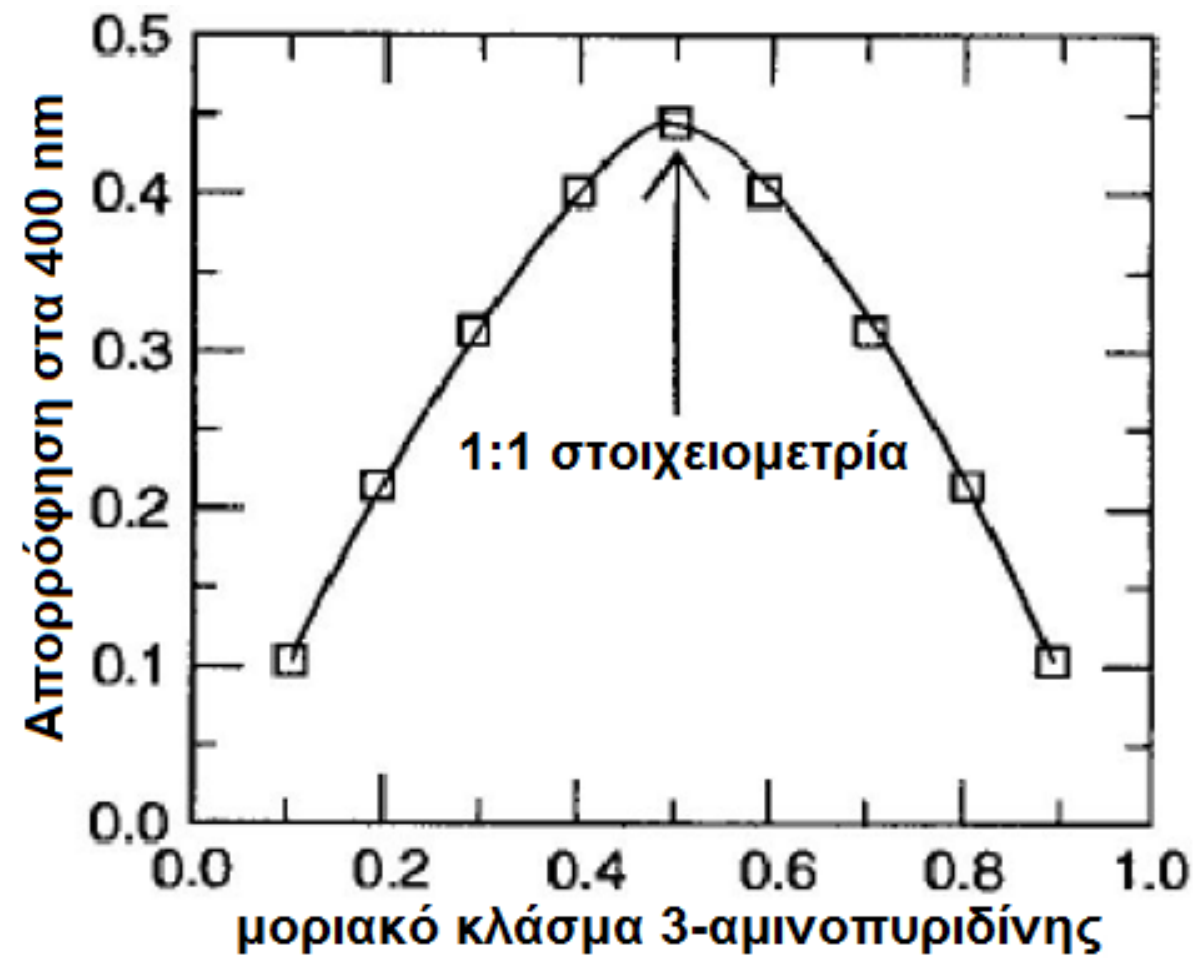
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Το πικρικό οξύ και η 3-αμινοπυριδίνη σε χλωροφόρμιο σχηματίζουν ένα κίτρινο προϊόν με μέγιστη απορρόφηση στα 400 nm. Κανένα από τα δύο αντιδρώντα δεν απορροφά σ' αυτό το μήκος κύματος. Διαλύματα παρακαταθήκης που περιέχουν $1,00 \times 10^{-4}$ M από κάθε ένωση αναμίχθηκαν και οι απορροφήσεις των μιγμάτων καταγράφηκαν. Να κατασκευαστεί ένα γράφημα της απορρόφησης συναρτήσει του μοριακού κλάσματος της 3-αμινοπυριδίνης και να βρεθεί η στοιχειομετρία του συμπλόκου.



<u>Πικρικό οξύ (mL)</u>	<u>3-αμινοπυριδίνη (mL)</u>	<u>Απορρόφηση, 400 nm</u>	<u>Μοριακό κλάσμα 3-αμινοπυριδίνης</u>
2,70	0,30	0,106	0,1
2,40	0,60	0,214	0,2
2,10	0,90	0,311	0,3
1,80	1,20	0,402	0,4
1,50	1,50	0,442	0,5
1,20	1,80	0,404	0,6
0,90	2,10	0,318	0,7
0,60	2,40	0,222	0,8
0,30	2,70	0,110	0,9

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ακριβή εντοπισμό του ισοδύναμου σημείου σε μια τιτλοδότηση.

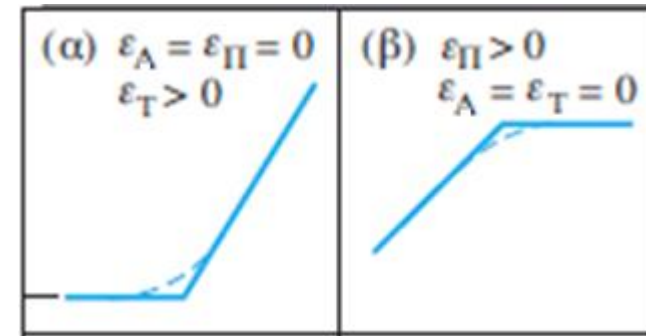
Προϋπόθεση: ο αναλύτης (Α), το αντιδραστήριο (τιτλοδότης, Τ) ή το προϊόν (Π) να απορροφούν ακτινοβολία κάποιου μήκους κύματος.

Φωτομετρική καμπύλη τιτλοδότησης (ογκομέτρησης): γραφική παράσταση της απορρόφησης (διορθωμένης ως προς τη μεταβολή του όγκου) ως συνάρτηση του όγκου του τιτλοδότη.

Περίπτωση (α): Τιτλοδότηση μιας μη απορροφούσας ουσίας (αναλύτη, Α) με τη βοήθεια ενός έγχρωμου τιτλοδότη (Τ), ο οποίος αποχρωματίζεται στην πορεία της αντίδρασης. Δίνει μια οριζόντια γραμμή στα αρχικά στάδια, ακολουθούμενη από μια απότομη αύξηση της απορρόφησης.

Περίπτωση (β): Σχηματισμός εγχρώμου προϊόντος (Π) κατά την ανάμιξη άχρωμων ουσιών. Παράγει αρχικά μια απότομα αυξανόμενη απορρόφηση, ακολουθούμενη από μια περιοχή, όπου η απορρόφηση είναι ανεξάρτητη από τον όγκο του τιτλοδότη.

Άλλη περίπτωση: Σχηματισμός άχρωμου προϊόντος (Π) κατά την ανάμιξη απορροφούσας ουσίας (Α) με τη βοήθεια ενός άχρωμου τιτλοδότη (Τ).



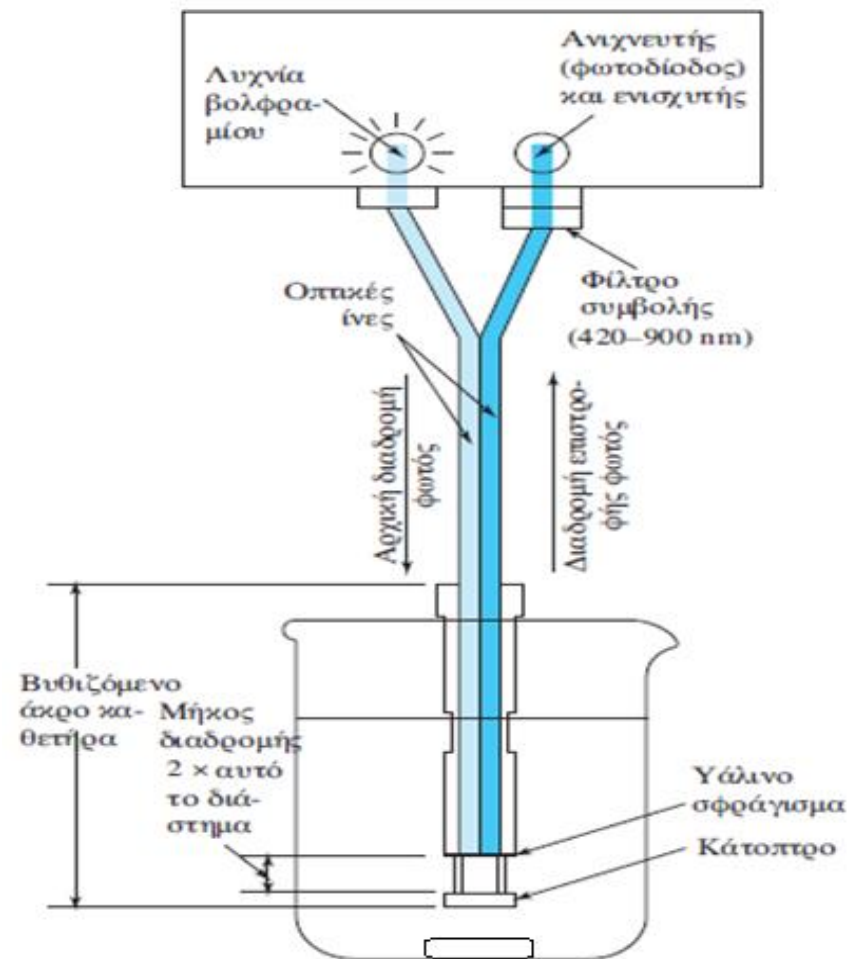
Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες της τιτλοδοτούμενης ουσίας (Α), του προϊόντος (Π) και του τιτλοδότη (Τ) εκφράζονται αντίστοιχα ως ϵ_A , ϵ_{Π} και ϵ_T .

Το απορροφούν σύστημα πρέπει να υπακούει στον νόμο του Beer, διαφορετικά, η καμπύλη τιτλοδότησης δεν εμφανίζει ευθύγραμμα τμήματα.

Επιπλέον, απαιτείται διόρθωση της απορρόφησης ως προς τη μεταβολή του όγκου (πολλαπλ. παράγ. $(V+v)/V$, V : αρχικός όγκος διαλύματος, v : όγκος τιτλοδότη).



Σχηματικό διάγραμμα ενός
φωτομέτρου τύπου καθετήρα
(probe-type)



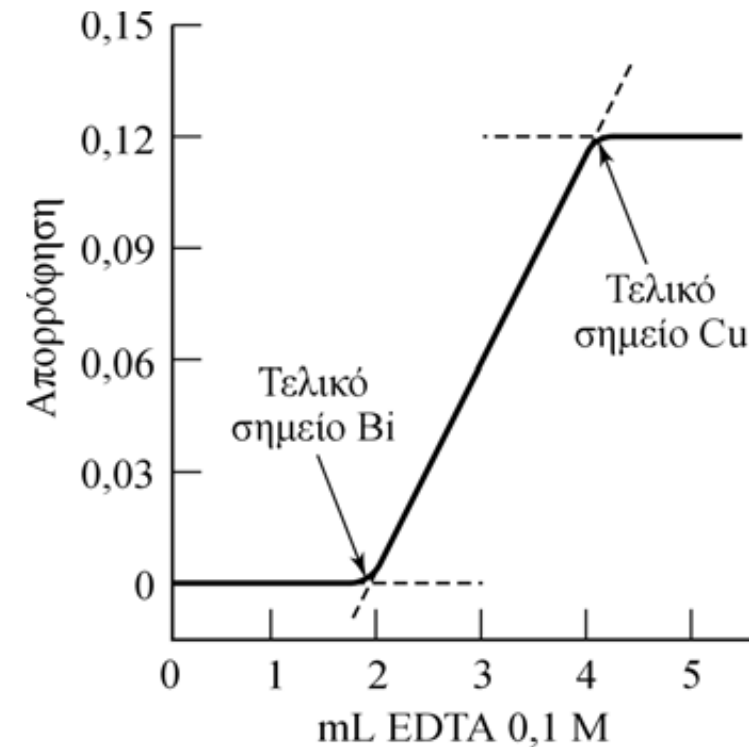
Τιτλοδότηση μίγματος Bi(III)-Cu(II) (διαδοχικά τελικά σημεία)

Στα 745 nm ΔΕΝ απορροφά κανένα από τα κατιόντα, ούτε το αντιδραστήριο (EDTA), ούτε το σταθερότερο σύμπλοκο του βισμούθιου, το οποίο σχηματίζεται στο πρώτο τμήμα της τιτλοδότησης. Απορροφά μόνο το σύμπλοκο Cu(II)-EDTA.

Το διάλυμα δεν απορροφά καθόλου μέχρι να αντιδράσει πρακτικά όλο το βισμούθιο.

Με το σχηματισμό του συμπλόκου του χαλκού, αρχίζει και η αύξηση της απορρόφησης μέχρι το ισοδύναμο σημείο του χαλκού.

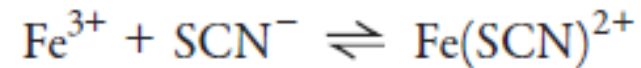
Επιπλέον προσθήκη αντιδραστηρίου δεν προκαλεί καμία μεταβολή (ευδιάκριτα δύο ισοδύναμα σημεία).



Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

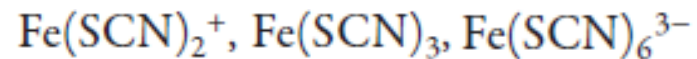
Σχηματισμός απλού 1:1 συμπλόκου **ML**

M: μεταλλικό ιόν, **L**: υποκαταστάτης

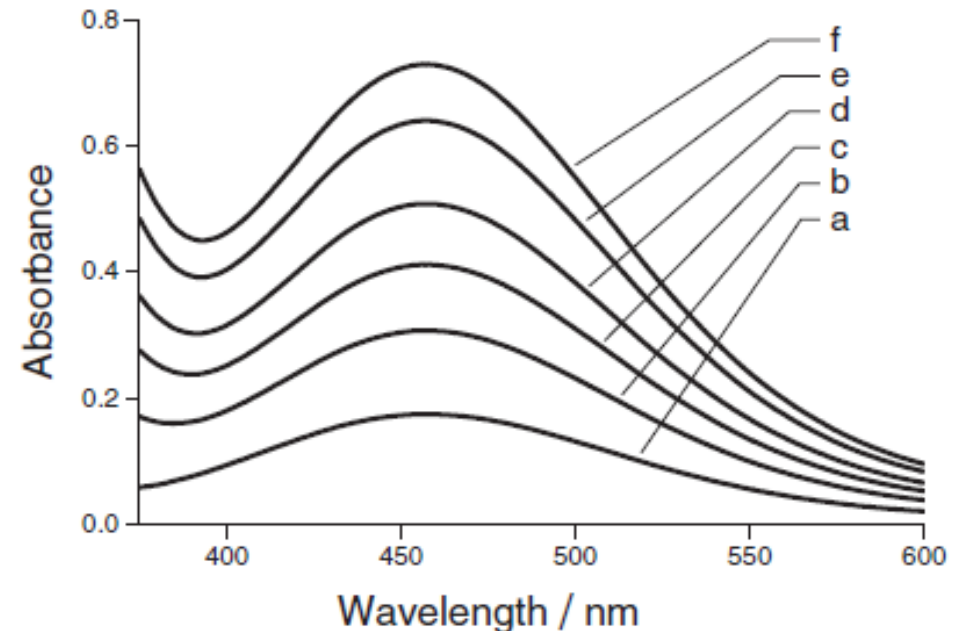


Σε πολύ αραιά διαλύματα, χαμηλού pH (<1,0), σχηματίζεται κυρίως το 1:1 σύμπλοκο $Fe(SCN)^{2+}$

Σημείωση: Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SCN^{-} σχηματίζονται επιπλέον σύμπλοκα, όπως:



Όλα έχουν έντονο χρώμα και ταινίες απορρόφησης μεταξύ 400 και 500 nm.



Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Η σταθερά σχηματισμού $K_{\text{Fe-SCN}}$ του $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ δίνεται από τη σχέση

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

Σε κατάσταση ισορροπίας έχουμε

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{\left\{C_{\text{M}} - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]\right\}\left\{C_{\text{L}} - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]\right\}}$$

όπου C_{M} και C_{L} είναι οι ολικές συγκεντρώσεις του $\text{Fe}(\text{III})$ και του SCN^{-} αντίστοιχα.

Σε αραιά διαλύματα, οι απορροφήσεις των ιόντων $\text{Fe}(\text{III})$ και SCN^{-} μεταξύ 400 και 500 nm, είναι αμελητέες.

Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Από το νόμο του Beer έχουμε

$$A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

όπου A είναι η απορρόφηση στο λ_{max} ,
 ϵ η γραμμομοριακή απορροφητικότητα και
 l η οπτική διαδρομή ($=1 \text{ cm}$).

$$K_{\text{Fe-SCN}} = \frac{\left(\frac{A}{\epsilon l}\right)}{\left[C_{\text{M}} - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right]\left[C_{\text{L}} - \left(\frac{A}{\epsilon l}\right)\right]} \quad \text{ή πιο απλά}$$

$$K = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$

$$x^2 - \left(a + b + \frac{1}{K}\right)x + ab = 0$$

Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

Για λόγους τυπογραφικής οικονομίας $x^2 - Px + Q = 0$. Λύνοντας ως προς x

$$x = \frac{P - \sqrt{P^2 - 4Q}}{2} = \frac{P}{2} - \frac{P}{2} \sqrt{1 - \frac{4Q}{P^2}} \quad \text{(Η τετραγωνική ρίζα είναι ανάπτυγμα διωνύμου)}$$

δηλαδή

$$(1 - t)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}t + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})}{2!}t^2 + \dots = \frac{P}{2} - \frac{P}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{4Q}{P^2} + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})}{2!} \left(\frac{4Q}{P^2} \right)^2 + \dots \right) =$$

$$= \frac{Q}{P} + \frac{Q^2}{P^3} + \dots \quad \text{Οι 2ος, 3ος ... όρος κλπ μπορούν να παραληφθούν οπότε:}$$

(όπου $Q = \alpha b$ και $P = \alpha + b + 1/K$)

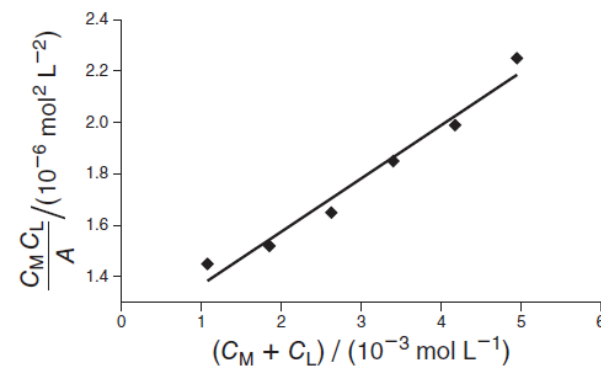
Υπολογισμός σταθερών σχηματισμού συμπλόκων

$$\frac{A}{\varepsilon l} = \frac{c_M c_L}{c_M + c_L + \frac{1}{K}} \quad \text{ή} \quad \frac{\varepsilon l}{A} = \frac{c_M + c_L + \frac{1}{K}}{c_M c_L}$$

$$\frac{c_M c_L}{A} = \frac{c_M + c_L + \frac{1}{K}}{\varepsilon l} \Leftrightarrow \frac{c_M c_L}{A} = \frac{c_M + c_L}{\varepsilon l} + \frac{1}{K \varepsilon l}$$

Η αριστερή πλευρά της εξίσωσης περιέχει μόνο πειραματικά δεδομένα που μπορούν να παρασταθούν γραφικά σε σχέση με τον όρο $c_M + c_L$

Από την ευθεία που προκύπτει μπορούν να υπολογιστούν: η ε (από την κλίση) και η K (από την τεταγμένη επί της αρχής των αξόνων).



$\frac{C_M}{(10^{-3} \text{ mol L}^{-1})}$	$\frac{C_L}{(10^{-4} \text{ mol L}^{-1})}$	Absorbance	$\frac{(C_M + C_L)}{(10^{-3} \text{ mol L}^{-1})}$	$\frac{(C_M C_L / A)}{(10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2})}$	$\varepsilon / (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$K_{\text{Fe-SCN}} / (\text{L mol}^{-1})$
					Graph	Graph
0.775	3.02	0.1617	1.08	1.45	4830	179
1.55	3.02	0.3076	1.85	1.52		
2.32	3.02	0.4252	2.63	1.65		
3.10	3.02	0.5053	3.40	1.85		
3.87	3.02	0.5880	4.18	1.99		
4.65	3.02	0.6242	4.95	2.25		