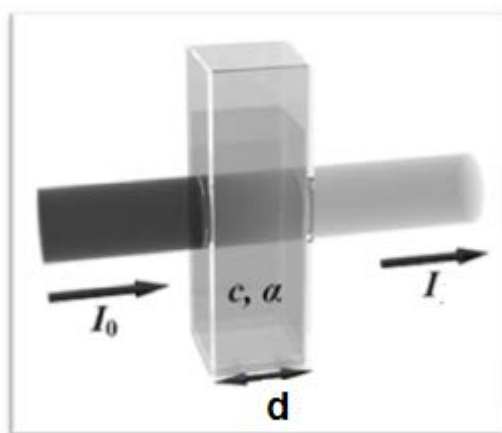


ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Αντικείμενο της φασματοφωτομετρίας είναι ο προσδιορισμός της κατάλληλης ακτινοβολίας, η οποία είναι ικανή να προκαλέσει, σε ένα είδος μορίων ή ατόμων, τη μετάβαση από μια ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη, καθώς επίσης και η μέτρηση του ποσοστού της ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος (μ.κ.) που διέρχεται μέσα από μια ουσία ή ένα διάλυμα.

Φάσμα απορρόφησης είναι το διάγραμμα που παριστάνει το ποσοστό της φωτεινής έντασης που διαπέρασε μια ουσία ή ένα διάλυμα συναρτήσει του μήκους κύματος.

Ας θεωρήσουμε ότι παράλληλη φωτεινή δέσμη ορισμένου μήκους κύματος διαπερνά υλικό πάχους d μέσα στο οποίο υπάρχει διάλυμα ουσίας με συγκέντρωση C , που απορροφά το φως, (Σχ.1).



Σχήμα 1: Εισερχόμενη και εξερχόμενη ακτινοβολία από διάλυμα ουσίας πάχους d .

Η ελάττωση της έντασης I_0 είναι ανάλογη του πάχους του δείγματος, της συγκέντρωσης της ουσίας και της έντασης του προσπίπτοντος φωτός, δηλ.:

$$dI = -aCIdx \quad (1)$$

όπου a είναι συντελεστής αναλογίας που ονομάζεται "**συντελεστής απορρόφησης**" και εξαρτάται κυρίως από τη φύση της εξεταζόμενης ουσίας και τη συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός.

Η παραπάνω σχέση γράφεται

$$\frac{dI}{I} = -aCdx \quad (2)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2) προκύπτει

$$\ln \frac{I}{I_0} = -aCd \quad (3)$$

ή $I = I_0 e^{-aCd} \quad (4)$

Η σχέση αυτή ονομάζεται νόμος των **Lambert-Beer**.

Αντικαθιστώντας τη βάση των φυσικών λογαρίθμων e με τη βάση 10 η εξίσωση (4) γράφεται

$$I = I_0 10^{-\epsilon Cd} \quad (5)$$

Η εξίσωση (4) με τη μορφή αυτή ονομάζεται νόμος του **Beer** και ο συντελεστής ϵ , που είναι ίσος με $a / 2.303$, ονομάζεται **μοριακός συντελεστής αποσβέσεως**.

Η σχέση του Beer γράφεται και υπό τη μορφή

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cd \quad (6)$$

Η σχέση $T = I / I_0$ ονομάζεται **οπτική διαπερατότητα**.

Επίσης, το μέγεθος D που ορίζεται από τη σχέση

$$D = -\log T \quad (7)$$

ονομάζεται **οπτική πυκνότητα** του συστήματος.

Είναι φανερό ότι η οπτική πυκνότητα και η συγκέντρωση συνδέονται με τη σχέση:

$$D = \epsilon Cd \quad (8)$$

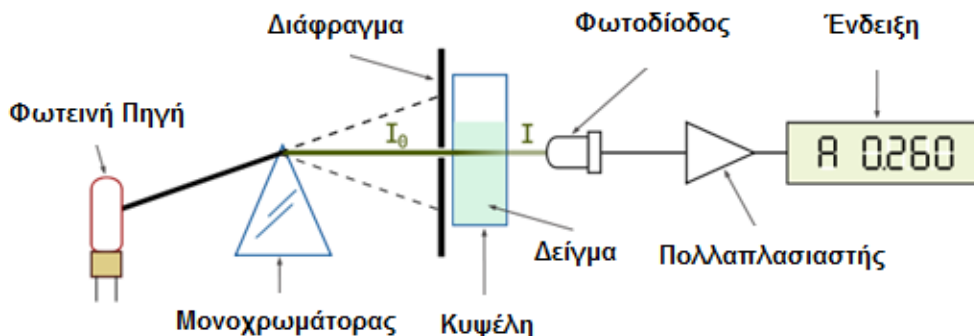
Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι η οπτική πυκνότητα D είναι, για την ίδια πάντα ουσία και για καθορισμένο μήκος κύματος, γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η σχέση του Beer με τη μορφή της εξισ. (8) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό άγνωστης συγκέντρωσης C ουσίας, όταν είναι γνωστές οι εντάσεις του φωτός I και I_0 στο μήκος κύματος όπου η ουσία εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης.

Φασματοφωτόμετρα

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της σχετικής έντασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η οποία διαπερνά ένα υλικό, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος είναι τα φασματοφωτόμετρα.

Τα βασικά τμήματα από τα οποία αποτελείται ένα φασματοφωτόμετρο είναι η πηγή φωτός, ο μονοχρωμάτορας και η φωτοδίοδος. Το λευκό φως της λυχνίας Βολφραμίου (W) διέρχεται από τη "σχισμή εισόδου" και εστιάζεται πάνω στον μονοχρωμάτορα ο οποίος είναι συνήθως ένα πρίσμα το οποίο προκαλεί σκέδαση του φωτός. Με ειδική διάταξη (επιλογέας μήκους κύματος) απομονώνεται η ακτινοβολία με το επιθυμητό μήκος κύματος και κατευθύνεται προς λεπτή σχισμή. Στη συνέχεια η μονοχρωματική δέσμη διέρχεται από το προς εξέταση δείγμα (διάλυμα) και προσπίπτει στη φωτοδίοδο, όπου η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα. Το παραγόμενο ρεύμα ενισχύεται και η έντασή του μετριέται με κατάλληλη διάταξη. Στο Σχ. 2 δίνεται σχηματικά η διάταξη του οπτικού συστήματος ενός φασματοφωτομέτρου.



Σχήμα 2: Σχηματική διάταξη του οπτικού συστήματος του φασματοφωτομέτρου.

Τα φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιούνται για τις παρούσες εργαστηριακές ασκήσεις ανήκουν στην κατηγορία των φασματοφωτομέτρων απλής δέσμης (Σχ. 3) και λειτουργούν στη φασματική περιοχή από 325 nm έως 1100 nm.



Σχήμα 3: Φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιούνται για τις εργαστηριακές ασκήσεις.

Πριν από κάθε μέτρηση είναι απαραίτητο να γίνουν οι ακόλουθες τρεις βασικές ρυθμίσεις.

- 1) Ρύθμιση του μήκους κύματος
- 2) Ρύθμιση του μηδενός (γίνεται αυτόματα από το φασματοφωτόμετρο)
- 3) Ρύθμιση του 100%

Για τη ρύθμιση του δείκτη στην ένδειξη 100 % T, χρησιμοποιείται κυψέλη η οποία περιέχει μόνο αποσταγμένο νερό ή γενικότερα διαλύτη. Η ρύθμιση αυτή πρέπει να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που αλλάζει το μήκος κύματος. Όταν η μέτρηση γίνεται σε σταθερό μήκος κύματος και σχετικά μεγάλη χρονική περίοδο, πρέπει να γίνεται περιοδικά έλεγχος των ενδείξεων 0 % T και 100 % T.

Μεθοδολογία για τη μέτρηση των δειγμάτων

Πριν από την εκτέλεση μετρήσεων, μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται στις γενικές προφυλάξεις που αφορούν στην καθαρότητα των γυάλινων σκευών και τη σωστή παρασκευή των διαλυμάτων.

Ιδιαίτερα πρέπει να προσέχουμε τα παρακάτω:

- ✚ Τα δείγματα που βρίσκονται μέσα στην κυψέλη να μην περιέχουν φυσαλίδες, οι οποίες αλλοιώνουν τη μέτρηση.
- ✚ Η κυψέλη πρέπει να είναι γεμάτη τουλάχιστον κατά τα 2 / 3.

- ✚ Να γίνεται τακτικά έλεγχος του 100 % T για να διορθώνονται πιθανές μετατοπίσεις του δείκτη της κλίμακας.
- ✚ Αν η κυψέλη έχει ενδεικτική χαραγή, για μεγαλύτερη ακρίβεια, πρέπει αυτή να συμπίπτει με τη χαραγή στο επάνω μέρος της υποδοχής ώστε η κυψέλη να έχει πάντα τον ίδιο προσανατολισμό.

Φάσμα απορρόφσεως διαλυμένης ουσίας

Για να πάρουμε το φάσμα απορρόφσεως μιας διαλυμένης ουσίας, π.χ. της χρωστικής Reactive Black (RB5), εργαζόμαστε ως ακολούθως.

Παρασκευάζουμε ένα "πυκνό" διάλυμα RB5 συγκέντρωσης 0,01 M από το οποίο με αραιώση λαμβάνουμε ένα νέο διάλυμα συγκεντρώσεως 5×10^{-4} M. Με αυτό γεμίζουμε την κυψέλη του φασματοφωτομέτρου την οποία και τοποθετούμε στην υποδοχή του οργάνου. Προηγουμένως ρυθμίζουμε το μήκος κύματος στα 400 nm και στη συνέχεια καταγράφουμε την ένδειξη στην κλίμακα της διαπερατότητας (επάνω κλίμακα). Αν παραστήσουμε με A την ένδειξη του οργάνου, τότε η διαπερατότητα θα είναι: $T = A / 100$,

και η οπτική πυκνότητα $D = \log \frac{1}{T}$ ή $D = \log \frac{100}{A}$

Οπότε τελικά: $D = 2 - \log A$.

Η σχέση αυτή χρησιμεύει για την εύρεση της οπτικής πυκνότητας της ουσίας.

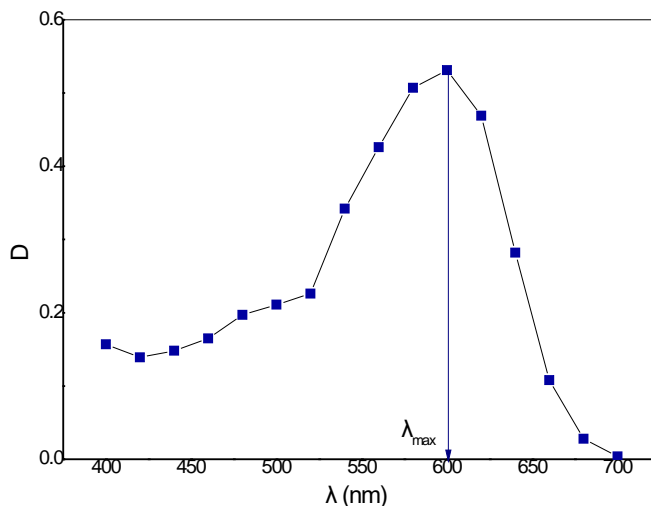
Με τον ίδιο τρόπο λαμβάνουμε και τις υπόλοιπες μετρήσεις για μήκη κύματος από 410 – 700 nm, ανά 10 nm, καλύπτοντας με τον τρόπο αυτό τη φασματική περιοχή απορρόφσεως του RB5.

Στη συνέχεια κατασκευάζουμε τον πίνακα:

α/α	λ (nm)	A	$\log A$	$D = 2 - \log A$
1				
2				
3				

Από τις τιμές του πίνακα αυτού κατασκευάζουμε το διάγραμμα του σχήματος 4.

Η καμπύλη του σχήματος είναι το φάσμα απορρόφσεως της χρωστικής RB5.

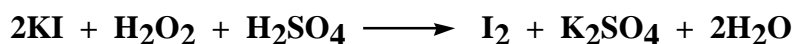


Σχήμα 4: Φάσμα απορροφήσεως έγχρωμης ουσίας στην περιοχή του ορατού.

Από το διάγραμμα αυτό υπολογίζουμε το λ_{\max} δηλ. το μήκος κύματος που η οπτική πυκνότητα λαμβάνει τη μέγιστή της τιμή.

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΜΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Στο πείραμα αυτό θα παρακολουθήσουμε την κινητική της οξειδωσης των ιωδιούχων από H_2O_2 . Η αντίδραση ακολουθεί το σχήμα:



Ο νόμος της ταχύτητας για την αντίδραση αυτή βρέθηκε πειραματικά ότι έχει τη μορφή

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 2x) \quad (9)$$

όπου a η αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 , b η αρχική συγκέντρωση του KI , x η εκάστοτε συγκέντρωση του I_2 και k η ειδική ταχύτητα της αντίδρασης.

Κατά την έναρξη της αντίδρασης το ένα από τα συστατικά, το KI , βρίσκεται, αναλογικά, σε μεγάλη ποσότητα (περίσσεια), έτσι ώστε η συγκέντρωσή του πρακτικά να

παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Κάτω από αυτή τη συνθήκη η αντίδραση ακολουθεί το νόμο της ταχύτητας των αντιδράσεων πρώτης τάξης. Είναι δηλ. **ψευδοπρώτης τάξης ή ψευδομονομοριακή**.

Έχουμε λοιπόν:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)b \quad (10)$$

Χωρίζοντας τις μεταβλητές στη διαφορική αυτή εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{dx}{(a-x)} = kbdx \text{ και ολοκληρώνοντας}$$

$$\int \frac{dx}{a-x} = kb \int dt \Rightarrow -\ln(a-x) = kbt + I \quad (11)$$

Για $t = 0$, $x = 0$. Οπότε $I = -\ln a$ και η σχέση (11) γράφεται:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kbt \text{ όπου κλίση} = kb \quad (12)$$

Παραγωγή της διαμορφωμένης κινητικής εξίσωσης

Το συστατικό που απορροφά την ακτινοβολία στο ορατό τμήμα του φάσματος είναι το I_2 και παρουσιάζει μέγιστο στα 410 nm.

Κατά την έναρξη της αντίδρασης ($t = 0$) το διάλυμα είναι διαφανές για την ακτινοβολία των 410 nm αφού κανένα από τα αντιδρώντα συστατικά δεν απορροφά το φως σ' αυτό το μήκος κύματος.

Με την πάροδο όμως του χρόνου ο σχηματισμός του ιωδίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του φωτός. Αν D_t είναι η οπτική πυκνότητα του συστήματος κατά το χρόνο t , προκύπτει από το νόμο του Beer ($D = \epsilon Cd$) ότι η συγκέντρωση x του ιωδίου είναι:

$$x = \frac{D_t}{\epsilon d} \quad (13)$$

Μετά το τέλος της αντίδρασης, ολόκληρη η ποσότητα του H_2O_2 θα έχει καταναλωθεί και θα παραχθεί ισοδύναμη ποσότητα I_2 .

Έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση του H_2O_2 μετρώντας την οπτική πυκνότητα του συστήματος D_∞ μετά το τέλος της αντίδρασης ($t = \infty$). Είναι λοιπόν:

$$a = \frac{D_\infty}{\epsilon d} \quad (14)$$

όπου, όπως προαναφέραμε, ϵ είναι ο καλούμενος μοριακός συντελεστής απόσβεσης και είναι σταθερός για την ίδια ουσία και το ίδιο μήκος κύματος και θερμοκρασία και d το πάχος της κυψελίδας ($d = 1\text{cm}$).

Τις τιμές a και x από τις σχέσεις (13) και (14) τις θέτουμε στην εξίσωση (12), οπότε προκύπτει η διαμορφωμένη εξίσωση της οξείδωσης του KI

$$\ln \frac{D_{\infty}}{D_{\infty} - D_t} = kbt = k't \quad (15)$$

Την εξίσωση (15) χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της σταθεράς της ταχύτητας k .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml παρασκευάζουμε τα ακόλουθα διαλύματα

α) KI 0,02 M

β) H_2O_2 $2,5 \times 10^{-3}$ M + H_2SO_4 2×10^{-3} M.

Αναμειγνύουμε τα δύο διαλύματα σε κωνική φιάλη. Τη στιγμή που το H_2O_2 έρχεται σε επαφή με τα υπόλοιπα συστατικά, αρχίζουμε τη χρονομέτρηση.

Οι συγκεντρώσεις που θα έχουν τα αντιδρώντα συστατικά κατά την έναρξη της αντίδρασης ($t = 0$), εξαιτίας της αραιώσεως που υπέστησαν κατά την ανάμειξη των συστατικών (διπλασιασμός του συνολικού όγκου), θα είναι το $1 / 2$ αυτών που παρασκευάστηκαν αρχικά.

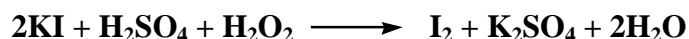
Δηλαδή είναι:

α) $[\text{KI}] = 0,01\text{M}$

β) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

γ) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$

Η κινητική της αντίδρασης



περιγράφεται από την κινητική εξίσωση (12).

Ρυθμίζουμε το φασματοφωτόμετρο με τον τρόπο που περιγράψαμε προηγουμένως, δηλ. να έχουμε την ένδειξη "0" όταν δεν υπάρχει κυψελίδα στην υποδοχή της συσκευής και "100" όταν η κυψελίδα είναι γεμάτη με αποσταγμένο νερό. Η παραπάνω ρύθμιση γίνεται στα 410 nm όπου το I_2 παρουσιάζει μέγιστο στο φάσμα απορροφήσεως.

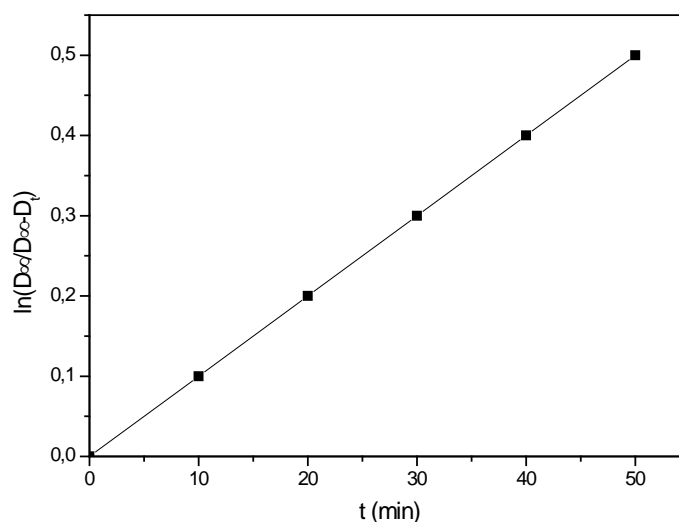
Στη συνέχεια γεμίζουμε την κυψελίδα με το μείγμα των αντιδρώντων ουσιών και την τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο. Καταγράφουμε το χρόνο (αρχίζοντας τη χρονομέτρηση από τη στιγμή της ανάμειξης) και την αντίστοιχη ένδειξη της διαπερατότητας.

Τα χρονικά διαστήματα θα είναι 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, και 60 min. Για τον υπολογισμό του D_{∞} τοποθετούμε το δοχείο της αντίδρασης (μετά τη λήψη του δείγματος στα 60 min) σε υδρόλουτρο στους 60 °C για 10 min.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα κατασκευάζουμε τον πίνακα:

a/a	t (min)	T %	D	$\frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t}$	$\ln \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t}$

Από τις τιμές του πίνακα κατασκευάζουμε το διάγραμμα του Σχ. 5.



Γραφική παράσταση της μεταβολής του $\ln \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}-D_t}$ ως προς το χρόνο t.

Η κλίση του διαγράμματος αυτού δίνει την τιμή του συντελεστή $\lambda = kb$ και από αυτόν υπολογίζεται η τιμή της ειδικής ταχύτητας της αντιδράσεως $k/ (M^{-1} \text{ min}^{-1})$. Η τιμή του b είναι 0,01 M λόγω της αραιώσεως κατά την παρασκευή του διαλύματος.