

Pochłanianie światła w cieczy

Wymagania do ćwiczenia

1. Wielkości fotometryczne, jednostki.
2. Prawo pochłaniania światła.
3. Pomiary fotometryczne, fotometri.

Literatura

1. S. Frisz i A. Timoriowa – Kurs Fizyki, t.III, PWN, Warszawa 1956, str. 114-118, 253-263
2. OpenStax, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/The_Beer-Lambert_Law](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/The_Beer-Lambert_Law)

Przykładowe pytania

1. Wymień najważniejsze wielkości fotometryczne i podaj ich jednostki.
2. Podaj treść prawa Lamberta-Beera.
3. Omów budowę i zasadę działania fotometru.
4. Wyjaśnij na czym polega porównawcza metoda pomiaru natężenia światła pochłoniętego przez ciecz w wykonywanym ćwiczeniu.
5. Jak na podstawie stosunku natężeń światła pochłanianego w dwóch roztworach oraz stężenia jednego z nich można obliczyć stężenie drugiego roztworu?
6. Jaki jest warunek stosowalności prawa Beera?
7. Wyjaśnij zależność współczynnika pochłaniania światła od stężenia roztworu.
8. Jaka jest wartość stosunku światła pochłanianego do padającego w zależności od stosunku stężeń dwóch roztworów?
9. Jaka jest rola pryzmatu w kostce fotometrycznej?
10. Jaka jest zależność pomiędzy natężeniem oświetlenia z dwóch źródeł i ich odległością od kostki fotometrycznej?

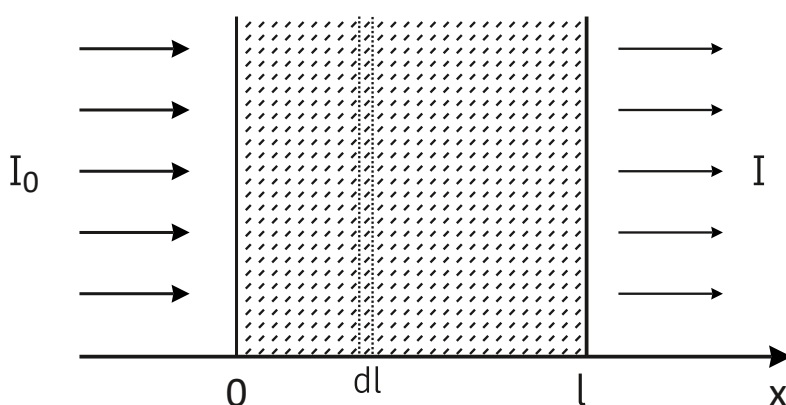
WPROWADZENIE DO TEMATYKI ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia roztworu CuSO_4 przy wykorzystaniu praw opisujących pochłanianie światła w ośrodkach przezroczystych np. cieczach (roztworach).

Przy przechodzeniu wiązki promieni światła przez jakikolwiek ośrodek część światła zostaje zaabsorbowana (pochłonięta) lub/i rozproszona. Ilość pochłoniętego lub rozproszonego światła zależy od rodzaju ośrodka. Pochłanianie światła najczęściej ma charakter selektywny, tzn. światło o różnych długościach fal jest w różnym stopniu pochłaniane. Np. szkło o grubości 1cm pochłania tylko 1% przechodzącego światła widzialnego, a bardzo silnie pochłania ultrafiolet, czy podczerwień. Ośrodek, który pochłania światło zwiększa swoją energię wewnętrzną (i temperaturę) kosztem energii pochłoniętego światła. Rozpraszanie światła następuje na niejednorodnościach ośrodka, w którym się ono rozchodzi. Niejednorodnościami mogą być zawiesiny cząstek stałych w ośrodku jednorodnym, lub fluktuacje gęstości samego ośrodka. Przykładowo, za niebieski kolor nieba odpowiedzialne jest rozpraszanie światła niebieskiego na fluktuacjach gęstości powietrza.

Rozważmy jednorodny ośrodek, przez który biegnie wiązka promieni równoległych (Rysunek 1) Wybierzmy nieskończenie cienką warstwę tego ośrodka o grubości dl , która jest ograniczona dwiema prostopadłymi do kierunku rozchodzenia się światła powierzchniami. Natężenie światła po przejściu przez warstwę o grubości dl zmaleje o dI , i stąd minus we wzorze (1). Wartość dI jest proporcjonalna do natężenia światła I padającego na tę warstwę, oraz grubości warstwy dl , zaś współczynnik proporcjonalności nazywamy współczynnikiem pochłaniania μ :

$$-dI = \mu I dl \quad (1)$$



Rysunek 1

Przekształcając równanie (1) do postaci

$$\frac{dI}{I} = -\mu dl$$

otrzymujemy równanie różniczkowe o zmiennych I oraz l rozdzielonych. Ogólnym rozwiązaniem tego równania różniczkowego jest:

$$\ln I + C = -\mu l$$

gdzie C – jest stałą całkowania.

Z warunków początkowych mamy, że dla $l = 0$ natężenie światła padającego wynosi $I = I_0$. Podstawiając te warunki do powyższego równania otrzymujemy, że wartość stałej całkowania wynosi

$$C = -\ln I_0$$

Podstawiając tę stałą jeszcze raz do powyższego równania dostajemy rozwiązanie szczególne:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu l \quad (2)$$

Korzystając z definicji logarytmu równanie (2) można przekształcić do postaci:

$$I(l) = I_0 \exp(-\mu l) \quad (3)$$

Równanie (3) przedstawia prawo Lamberta (prawo pochłaniania światła), które jest słuszne dla wszystkich ciał pochłaniających (absorbujących) promieniowanie elektromagnetyczne. Według prawa Lamberta natężenie światła, rozchodzącego się w ośrodku pochłaniającym promieniowanie, maleje wykładniczo. Zauważmy, że natężenie światła przechodzącego przez warstwę ośrodka o grubości $l = 1/\mu$ maleje 2,72 razy, czyli e krotnie.

Dla przezroczystych roztworów, w sytuacji gdy sam rozpuszczalnik nie pochłania światła (np. woda z solą CuSO_4) współczynnik pochłaniania światła μ jest proporcjonalny do stężenia roztworu c , co można przedstawić równaniem:

$$\mu = ac \quad (4)$$

gdzie

a – jest stałą charakterystyczną dla danego roztworu.

Równanie (4) przedstawia prawo Beera, według którego stała charakterystyczna a nie zależy od stężenia roztworu. Prawo Beera jest słuszne tylko dla roztworów o małych stężeniach.

Proporcjonalność μ do c wynika z proporcjonalności ilości cząsteczek substancji rozpuszczonej, zawartych w jednostce objętości roztworu. Gdy stężenie roztworu rośnie, rośnie liniowo liczba cząsteczek, które pochłaniają światło, a to pociąga za sobą liniowy (proporcjonalny) wzrost współczynnika pochłaniania. Dla roztworów o dużych stężeniach cząsteczki substancji rozpuszczanej zaczynają ze sobą silnie oddziaływać co skutkuje dużą nieliniową zmianą μ , a więc prawo Beera dla takich roztworów przestaje obowiązywać.

Łącząc prawo Lamberta, równanie (3), z prawem Beera, równanie (4)(1), otrzymujemy prawo Lamberta-Beera:

$$I = I_0 \exp(-acl) \quad (5)$$

Prawo Lamberta-Beera możemy wykorzystać do wyznaczenia stężenia badanego roztworu pod warunkiem, że jego stężenie nie jest zbyt duże.

Zgodnie z zależnością (5) światło o natężeniu I_0 po przejściu przez warstwę roztworu o znanym stężeniu c_1 i grubości l będzie miało natężenie I_1 :

$$I_1 = I_0 \exp(-ac_1l) \quad (6)$$

Gdy światło przejdzie przez warstwę roztworu o takiej samej grubości l , ale innym (nieznanym) stężeniu c_2 to natężenie światła będzie wynosiło I_2 :

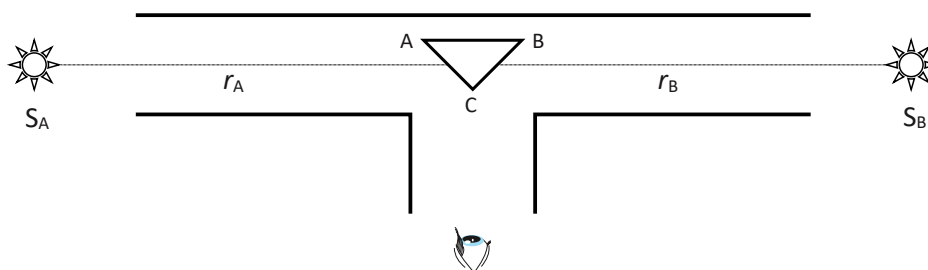
$$I_2 = I_0 \exp(-ac_2l) \quad (7)$$

Logarytmując zależności (6) i (7) i dzieląc je stronami otrzymujemy równanie, z którego można wyznaczyć nieznane stężenie c_2

$$c_2 = c_1 \frac{\ln \frac{I_2}{I_0}}{\ln \frac{I_1}{I_0}} \quad (8)$$



Fotometr – pomiar natężenia światła



Rysunek 2 – Fotometr z pryzmatem

Oko ludzkie nie potrafi ilościowo ocenić intensywności bodźca wywołującego wrażenie, tzn. „na oko” nie możemy określić ilekrotnie jeden strumień światła jest większy lub mniejszy od drugiego. Jednak posługując się wzrokiem możemy z dużą dokładnością ustalić, czy dwie sąsiadujące ze sobą powierzchnie mają jednakowe oświetlenia (przy założeniu, że światło oświetlające obie powierzchnie jest tej samej barwy). Dlatego do wyznaczenia natężeń I_1 i I_2 będziemy korzystać z fotometru z pryzmatem. Fotometr jest urządzeniem, który pozwala porównywać ze sobą natężenia światła pochodzące z dwóch różnych źródeł.

Fotometr z pryzmatem (Rysunek 2) składa się z wyczernionej rury, wewnątrz której umieszczony jest pryzmat ABC. Symetryczne boki pryzmatu AC i BC oświetlane są światłem z dwóch źródeł S_A i S_B . Przesuwając fotometr po prostej przechodzącej przez oba źródła można znaleźć taki punkt, w którym obie ścianki pryzmatu AC i BC będą jednakowo oświetlone (zakładamy, że światło ze źródeł pada na ściany pryzmatu pod takimi

samymi kątami). Jeśli rozmiary źródeł są małe i znajdują się one daleko od pryzmatu, można traktować je jako źródła punktowe. W takim przypadku oświetlenia ścianek AC i BC są dane równaniami:

$$E_A = \frac{I_A}{r_A^2} \quad (9)$$

$$E_B = \frac{I_B}{r_B^2} \quad (10)$$

gdzie:

E_A – oświetlenie ściany AC,
 E_B – oświetlenie ściany BC,
 r_A – odległość pryzmatu od źródła S_A ,
 r_B – odległość pryzmatu od źródła S_B .

Jeśli boki pryzmatu są jednakowo oświetlone, czyli $E_A = E_B$, wówczas łącząc równania (9) i (10) otrzymamy:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{r_A}{r_B}\right)^2 \quad (11)$$

Zgodnie z równaniem (11) mierząc stosunek odległości fotometru od dwóch źródeł możemy wyznaczyć stosunek ich natężeń. Dodatkowo jeśli znamy natężenie jednego ze źródeł, to można wyznaczyć natężenie drugiego źródła.

Zastosowanie fotometru i wzoru (11) do pomiaru stężenia roztworu komplikuje sytuację, ponieważ pomiędzy źródłem S_A a fotometrem należy ustawić najpierw roztwór o znanym stężeniu, a potem roztwór o nieznanym stężeniu. Wtedy w idealnej sytuacji oba źródła światła S_A i S_B z rysunku 2 powinny mieć taką samą światłość. Trudno jest to jednak zapewnić, ponieważ poszczególne egzemplarze różnią się światłością, a na dodatek zmienia się ona z czasem.

Wyobraźmy sobie trzy sytuacje:

0. Pomiedzy źródłami światła S_A i S_B a fotometrem F znajdują się tylko puste naczynia
1. Pomiedzy źródłem S_A a fotometrem F znajduje się naczynie z roztworem o znanym stężeniu c_1
2. Pomiedzy źródłem S_A a fotometrem F znajduje się naczynie z roztworem o nieznanym stężeniu c_2

Oznaczmy światłość wzorcowego źródła S_B przez I_w , a światłość źródła S_A , z którego strumień światła docelowo trafia na naczynie z roztworem, przez I_0, I_1, I_2 odpowiednio dla trzech powyższych sytuacji. Zastosowanie wzoru (11) do tych trzech sytuacji, z podstawieniem $r_B = L - r_A$, daje trzy następujące zależności:

$$I_0 = I_w \frac{r_0^2}{(L - r_0)^2}, \quad I_1 = I_w \frac{r_1^2}{(L - r_1)^2}, \quad I_2 = I_w \frac{r_2^2}{(L - r_2)^2} \quad (12)$$

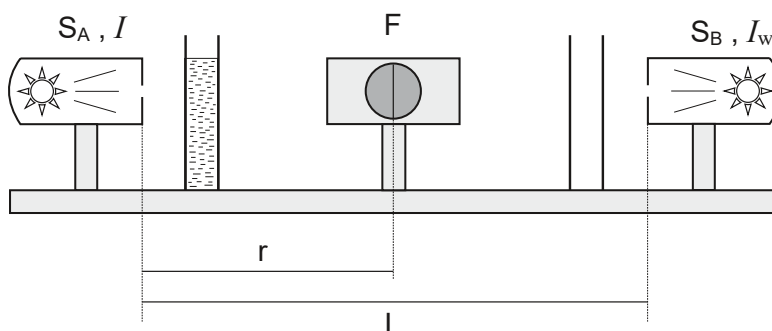
gdzie: r_0, r_1, r_2 są odległościami fotometru zawsze od źródła światła S_A w tych trzech sytuacjach,

L jest odległością pomiędzy oboma źródłami S_A i S_B .

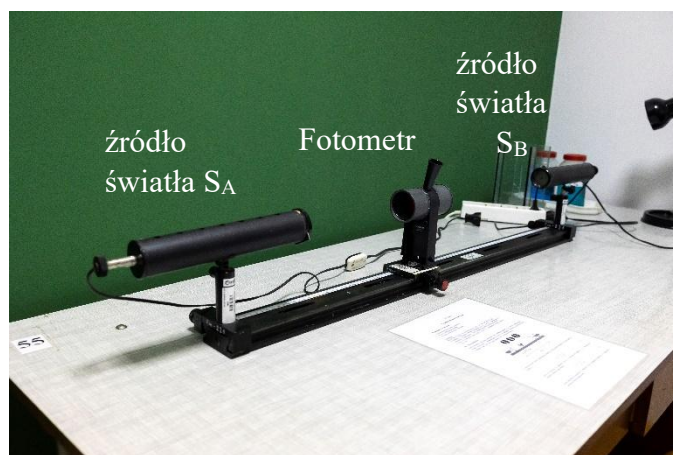


Opis układu pomiarowego

Układ pomiarowy (Rysunek 3), który jest wykorzystywany w ćwiczeniu, składa się z ławy optycznej, na której końcach zamontowane są dwa jednakowe źródła światła. Pomiędzy nimi znajduje się ruchoma kostka fotometryczna. Dla dwóch identycznych źródeł stosunek oświetleń boków pryzmatu będzie wynosił jeden, gdy będzie on znajdował się dokładnie w połowie odległości między nimi. Gdy pomiędzy fotometr a źródła światła wstawimy dwa identyczne i puste szklane naczynia, to stosunek oświetleń pozostanie równy jedności, ponieważ oba naczynia pochłaniają światło w równym stopniu. Gdy jedno z naczyń wypełnimy roztworem, to natężenie źródła światła, przy którym ono się znajduje, zmaleje zgodnie z prawem Lamberta-Beera i stosunek oświetleń przestanie być równy jedności. Wtedy przesuując fotometr w stronę naczynia z roztworem natrafimy na punkt, w którym stosunek oświetleń ponownie będzie równy jedności.



Rysunek 3. Układ pomiarowy: F- ruchoma kostka fotometryczna, S_A i S_B to dwa źródła światła. Między S_A a F znajduje się naczynie wypełnione badanym roztworem, natomiast między F i S_B znajduje się identyczne, ale puste naczynie.





Wykonanie pomiarów

1. Na ławie ustawić dwa jednakowe źródła i kostkę fotometryczną F oraz dwa identyczne naczynia. Zmierzyć odległość L między źródłami. Zanotować działkę elementarną ΔL . Zanotować światłość wzorcowego źródła światła $I_w = 19$ cd.
2. Gdy oba naczynia są puste, przesuwać kostkę fotometryczną doprowadzić do zrównania oświetleń obu jej pól. Zmierzyć odległość r_0 środka fotometru od źródła światła S_A . Pomiar powtórzyć 10 razy.
3. Do jednego z naczyń wlać ciecz o znanym stężeniu c_1 . Przesuwając kostkę fotometryczną doprowadzić do zrównania oświetleń obu jej pól. Zmierzyć odległość r_1 fotometru od S_A . Pomiar powtórzyć 10 razy.
4. Do naczynia wlać ciecz o nieznanym stężeniu c_2 i podobnie jak poprzednio doprowadzić do ponownego zrównania oświetleń. Zmierzyć odległość r_2 środka fotometru od źródła S_A . Pomiar powtórzyć 10 razy.

I_w [cd]	L [cm]	r_0 [cm]	c_1 [%]	r_1 [cm]	r_2 [cm]	I_0 [cd]	I_1 [cd]	I_2 [cd]	c_2 [%]
19									



Obliczenia

1. Obliczyć średnie wartości odległości fotometru od źródła światła S_A : r_0 , r_1 , r_2 odpowiednio w przypadku braku cieczy, cieczy znanej i cieczy nieznannej. Niepewności $u(r_0)$, $u(r_1)$, $u(r_2)$ obliczyć metodą typu A.
2. Z zależności (12) obliczyć odpowiednie światłości I_0 , I_1 , I_2 .
3. Niepewność odległości między fotometrami $u(L)$ obliczyć metodą typu B. Niepewności $u(I_0)$, $u(I_1)$, $u(I_2)$ obliczyć metodą przenoszenia niepewności:

$$u(I) = \sqrt{\left[\frac{\partial I}{\partial r} u(r)\right]^2 + \left[\frac{\partial I}{\partial L} u(L)\right]^2}$$

Wyznaczyć i podać odpowiednie pochodne.

4. Ze wzoru (8) obliczyć nieznanne stężenie c_2 .
5. Niepewność $u(c_2)$ obliczyć metodą przenoszenia niepewności:

$$u(c_2) = \sqrt{\left[\frac{\partial c_2}{\partial I_0} u(I_0)\right]^2 + \left[\frac{\partial c_2}{\partial I_1} u(I_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial c_2}{\partial I_2} u(I_2)\right]^2}$$

Wyznaczyć i podać odpowiednie pochodne.

6. Obliczenia nadobowiązkowe:

Metoda przenoszenia niepewności z punktu 5 jest przybliżona, ponieważ wielkości I_0 , I_1 , I_2 są

skorelowane przez to, że według wzorów (12) każda nich zależy od tej samej odległości źródło-źródło L . W celu uniknięcia tej korelacji trzeba do wzoru (8) podstawić wzory (12) otrzymując zależność stężenia c_2 bezpośrednio od L, r_0, r_1, r_2 . Na tej zależności należy oprzeć obliczenie pochodnych w poniższej „nieskorelowanej” metodzie przenoszenia niepewności

$$u(c_2) = \sqrt{\left[\frac{\partial c_2}{\partial L} u(L)\right]^2 + \left[\frac{\partial c_2}{\partial r_0} u(r_0)\right]^2 + \left[\frac{\partial c_2}{\partial r_1} u(r_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial c_2}{\partial r_2} u(r_2)\right]^2}$$

Można porównać tę niepewność z tą obliczoną w punkcie 5.

7. We wnioskach przede wszystkim zapisać poprawnie zaokrąglony ostateczny wynik z jego niepewnością.