

Закон на Буге-Ламберт-Беер

При преминаване през веществото квантът електромагнитна енергия или се поглъща изцяло, или остава непроменен.

Вторият случай означава, че лъчението не взаимодейства със средата.

Ако 1 cm^3 от веществото съдържа n частици (например молекули), то в слоя с дебелина db , техният брой ще бъде ndb . При поглъщане на електромагнитна енергия от молекулите в слоя с дебелина db интензитетът на лъчението ще намалее с dI . На фигурата I_0 е интензитетът на лъчението преди преминаване през слоя с дебелина db , а I - след преминаване през този слой.

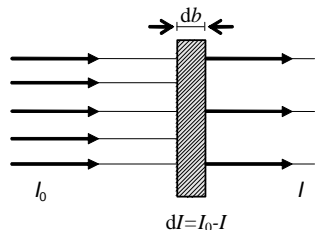


Схема на поглъщане на електромагнитно лъчение от веществото

Интензитетът на лъчението I се дефинира като количеството електромагнитна енергия, преминаваща за единица време през единица площ. Измерва се в $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Според фотонната теория интензитетът зависи от количеството на фотоните в светлинния поток:

$$I_v = cN_v h\nu$$

където N_v е броят на фотоните с енергия $h\nu$ в единица обем.

Намалението на интензитета при преминаване през слоя db ще бъде:

$$-dI_v = k_v I_v n db$$

Коефициентът k_v характеризира вероятността за поглъщане на монохроматично лъчение с енергия $h\nu$ от облъчваното вещество.

При преобразуване и интегриране на горния израз се получава:

$$\frac{-dI_v}{I_v} = k_v n db$$

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_v = k_v n b$$

Този израз е познат като обединен закон на Буге-Ламберт-Беер. В аналитичната практика се използват следните негови форми:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_v = a_v b c, \quad I = I_0 10^{-a_v b c}$$

където a се нарича *абсорбируемост* (има смисъла на k_v) и се измерва в $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; b е дебелината на поглъщащия слой (куветата) в cm , c - концентрацията на веществото в $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Величината $A = \lg\frac{I_0}{I}$ се нарича *светлинна абсорбция*. Тъй като е получена като отношение на две величини с едни и същи мерни единици, абсорбцията A е безразмерна величина.

Съотношението:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

се нарича *пропускливост*. Обикновено пропускливостта T се изразява в проценти. Величината T се изменя от 0 до 1, а в проценти - от 0 до 100%.

$$A = \lg\frac{1}{T} = -\lg T$$

или ако T е изразено в проценти:

$$A = 2 - \lg T$$

Тъй като I се променя от I_0 до 0, A може да приема стойности от 0 до ∞ . Съвременните прибори обаче позволяват да се измерват стойности на A , които не трябва да бъдат по-големи от 2 до 3.

Ако разделим дясната страна на израза на молекулната маса M ще получим:

$$A = \epsilon_v b \frac{c}{M}$$

В този израз концентрацията е изразена в $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (M), а ϵ_v се нарича *моларна абсорбируемост* и се измерва в $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Тя е обективна характеристика за чувствителността на метода и зависи от природата на абсорбиращото вещество, от дължината на вълната, от температурата и не зависи от дебелината на слоя и концентрацията.

Коефициентите ϵ_v и a_v са свързани помежду си:

$$\epsilon_v = a_v M$$

Задачи

1. Абсорбцията на комплекса на Fe (III) със сулфосалицилова киселина, измерена при дължина на вълната $\lambda = 433 \text{ nm}$ в кювета с работна дебелина $b=2 \text{ cm}$ е равна на 0,276. За получаването на комплекса са изразходвани 4 cm^3 $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ разтвор, като реакцията е проведена в колба с обем 50 cm^3 . Изчислете стойността на моларната абсорбируемост ϵ при тези условия.

2. Пропускливостта T на даден разтвор е 62,3 %. Каква е абсорбцията на този разтвор?

3. Колко процента ще бъде пропускливостта на един разтвор, ако абсорбцията му A е равна на 0,512?

4. За абсорбцията на светлина от бром, разтворен в тетрахлорметан са получени следните данни (при използване на кювета с дебелина $b=0,2 \text{ cm}$):

c_{Br_2} , mol/dm^3	0,001	0,005	0,010	0,050
Пропускливост T , %	81,4	35,6	12,7	$3 \cdot 10^{-3}$

Каква е моларната абсорбируемост на брома при дадената държина на вълната?

5. При друг опит същата кювета била запълнена с разтвор на бензен с концентрация $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$ и дължината на вълната била изменена до 256 nm , където бил наблюдаван абсорбционен максимум. При тази дължина на вълната пропускливостта на разтвора била 48 % от началната интензивност. Каква е моларната абсорбируемост на бензена при 256 nm ?

6. Каква ще бъде пропускливостта: а) на $0,01 \text{ M}$ разтвор на бензен в тетрахлорметан и б) на $0,001 \text{ M}$ разтвор на бром в тетрахлорметан при дебелина на кюветата: 1) $0,1 \text{ cm}$; 2) 10 cm и дължина на вълната 256 nm ? (използвайте данните за стойността на моларната абсорбируемост от зад. 4 и 5).