

Análisis espectral de diversos elementos

Laboratorio 5-Dto. de Física-FCEyN-UBA

12 abril 2011

Alejandra Barrios*
alejandra.b.barrios@gmail.com

Federico Frith*
federicofrith@hotmail.com

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

En el presente Trabajo se analizaron los espectros del sodio, Hidrogeno y mercurio mediante el empleo de un monocromador "Czerny-Turner". A través del estudio de la serie de Balmer se pudo encontrar la constante de Rydberg para el Hidrogeno como su energía de ionización. Por otra parte se caracterizaron los espectros del Mercurio en el rango del visible como también parte de las series que componen el espectro del sodio.

Introducción:

La espectroscopia es una técnica analítica experimental, muy usada en química y en física. El objetivo de la espectroscopia es caracterizar la luz proveniente de un objeto de acuerdo a las longitudes de onda que la componen. El resultado de la espectroscopia es una curva de intensidad como función de la longitud de onda, llamada espectro. El espectro depende de la composición y otras propiedades del objeto. La longitud de onda de la luz absorbida o emitida por un cuerpo depende esencialmente de las interacciones entre niveles de energía de los objetos que componen el cuerpo y la energía de los fotones de la luz. Los niveles de energía de interés pueden ser de los electrones orbitales externos de los átomos en el caso de la luz visible.

La frecuencia de cada línea de absorción o emisión esta determinada por la relación

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

donde ΔE es la diferencia de energías entre los estados final e inicial de la transición ocurrida; h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz en el vacío. Su intensidad esta además relacionada con la probabilidad de transición. Por lo tanto, el conocimiento detallado del espectro de un átomo o molécula permite determinar sus niveles de energía.

En el caso más simple, el del hidrógeno, en donde hay solo un electrón orbitando alrededor de un núcleo, el espectro presenta pocas líneas espectrales (Fig.1). Sin embargo cuando los átomos se combinan

en moléculas, aparecen otros términos adicionales a la energía que dan cuenta de los grados de libertad vibracionales y rotacionales, que resultan en bandas espectrales más complejas. Todos estos efectos pueden explicarse con la teoría cuántica de Schrödinger.

Hidrógeno (H)

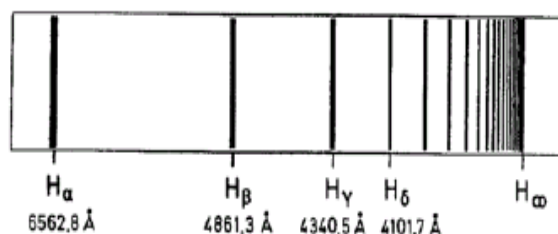


Figura 1. Serie de Balmer del Hidrógeno [1]

Según el modelo de Bohr, las órbitas electrónicas tienen valores cuantizados de energía y se identifican con el número n (número cuántico principal). Las líneas espectrales, dentro del visible, presentan una cierta regularidad. Balmer mostró que las primeras 9 líneas se podían expresar de la siguiente manera:

$$\text{Serie de Balmer: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2)$$

donde $R_H = 109737.318 \text{ cm}^{-1}$ es la llamada constante de Rydberg.

Por otro lado la energía de ionización se puede calcular mediante la ecuación

$$IE = R_H hc \quad (3)$$

Donde para el hidrógeno se espera $IE=13.6$ eV. Siendo este valor la energía necesaria para que el electrón se deslice del núcleo

Sodio (Na)

El Na se caracteriza por tener un solo electrón de valencia lo cual lo hace similar al hidrógeno. Sin embargo, al calcular la energía de este electrón hay que tener en cuenta, además de la interacción con el núcleo, las interacciones con los electrones más cercanos, debido a la penetración de este electrón en las capas cercanas.

Para considerar estas interacciones entre los electrones y el de valencia introducimos la cantidad Z^* , denominada carga nuclear efectiva, que es una medida de la carga nuclear promedio que siente el electrón más alejado del núcleo y que considera las interacciones repulsivas y las penetraciones entre las capas.

Los niveles de energía y Z^* dependerán de dos números cuánticos "n" y "l". La energía para un electrón en el orbital n,l queda expresada en función de Z^* ,

$$T_{nl} = \frac{R(Z_{nl}^*)^2}{n^2} \quad (4)$$

Los espectros de Na presentan tres tipos distintos de series expresados también en función de Z^*

Serie Sharp: $(ns \rightarrow 3p)$

$$\nu_s = R \left[\frac{(Z_{3p}^*)^2}{3^2} - \frac{(Z_{ns}^*)^2}{n^2} \right] \text{ con } n=4,5,6 \quad (5)$$

Serie Principal: $(np \rightarrow 3s)$

$$\nu_p = R \left[\frac{(Z_{3s}^*)^2}{3^2} - \frac{(Z_{np}^*)^2}{n^2} \right] \text{ con } n=3,4,5,\dots \quad (6)$$

Serie Diffuse: $(nd \rightarrow 3p)$

$$\nu_d = R \left[\frac{(Z_{3p}^*)^2}{3^2} - \frac{(Z_{nd}^*)^2}{n^2} \right] \text{ con } n=3,4,5,\dots \quad (7)$$

donde ν es el número de onda correspondiente a la transición entre los dos términos del segundo miembro de cada ecuación. Las líneas del espectro del sodio correspondientes a las series principal, sharp y Diffuse se observan en la figura 2.

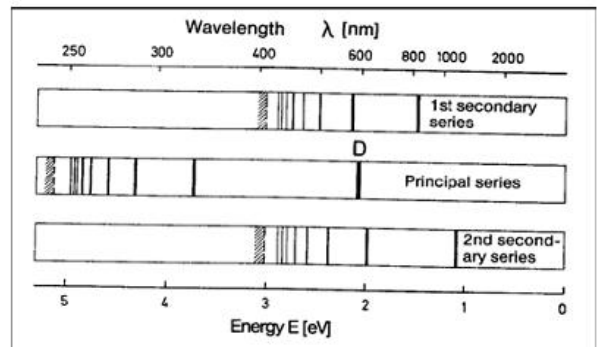


Figura2: Líneas del espectro del sodio para las series Sharp, Diffuse y Principal

Mercurio(Hg)

El mercurio es otro elemento que presenta una gran estructura electrónica. Las longitudes de onda para el espectro del mercurio en el rango visible se muestran en la tabla 1 (ref.[2]).

Color	L. de onda (nm)
Rojo	708.2
Rojo	671.64
Rojo	623.43
Amarillo	579.06
Amarillo	576.96
Verde	546.07
Verde-azul	496.07
Verde-azul	491.60
Azul (índigo)	435.83
Índigo	434.75
Índigo	433.92
Violeta	407.78
Violeta	404.65

Tabla.1: Longitudes de onda para el espectro del mercurio [2].

Método Experimental:

La experiencia consistió en la obtención de las intensidades luminosas en función de las longitudes de onda, empleando como fuentes lámparas de descarga de diferentes elementos, esto hizo posible la obtención de los espectros para los diferentes elementos analizados. Empleando lámparas de mercurio (Hg), de Hidrogeno (H) y de sodio (Na), se analizó la composición de la luz mediante un monocromador de red de difracción "Czerny-Turner" que consta en una red de difracción curva que separa las diferentes longitudes de onda del haz de luz incidente en la red. Además el monocromador permite la rotación de la red de difracción con la ventaja de que las líneas pueden ser analizadas a partir de un punto fijo (salida del monocromador).

Ambos extremos del monocromador permiten la colocación de rendijas con el objetivo de colimar el haz de salida y de entrada y mejorar la resolución espectral, para ello se colocaron dos rendijas de 1 mm de abertura. El monocromador tiene adosado un motor que permite el giro de la red, es decir permite el barrido controlado por computadora a través de un programa hecho en Labview 7.5, el único problema es que limita la resolución del barrido a 1nm. En el empleo del monocromador se tuvo la precaución de no alimentar al motor del monocromador con corrientes mayores a 1.2 A y tensiones superiores a 24 V. El monocromador resuelve dentro de un rango de 1-900 nm.

En la salida del monocromador se colocó un fotodetector "Hamamatsu" que registra y permite amplificar la señal de salida. La sensibilidad del fotodetector es óptima dentro del rango de los 200 a los 600 nm, esto reduce el rango de análisis espectral. El fotodetector opera con tensión polarizada negativamente a través de una fuente de alta tensión que permite una tensión variable que va desde los -170V a los -1100V dependiendo de la amplificación de señal que se requiera. La señal en corriente continua de salida del fotodetector se registraba en la computadora a través del osciloscopio "Tektronix SFG-328". Un esquema del montaje experimental se muestra en la (Fig. 3).

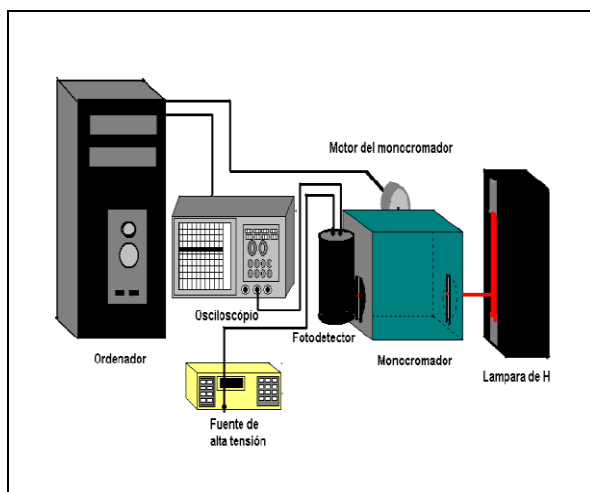


Figura 3: Esquema del montaje experimental

En primer lugar, se llevó a cabo una calibración del monocromador mediante el empleo de dos láseres (He-Ne y diodo) con longitudes de onda definidas y líneas del espectro del Hidrógeno y Mercurio. Terminada la calibración, se realizaron múltiples barridos para cada una de las lámparas analizadas. La primera medición para cada lámpara consistía en barrer el espectro completo para poder observar donde se encontraban las líneas principales. A partir de esto se varió el rango de longitudes de onda centrándose en líneas específicas. Para todas las mediciones realizadas se confeccionaron barridos de a 1 nm mientras que la tensión del fotomultiplicador se varió con el fin de registrar aquellas líneas espectrales de poca intensidad.

Para el caso del hidrogeno se efectuaron barridos que van desde los 280 a 700nm tomando rangos mas pequeños, para otras mediciones, dentro de esta amplitud. Se utilizaron dos tensiones para el fotodetector a lo largo de las sucesivas mediciones, entre -600V y -900V. Para el caso del sodio se procedió de manera similar. Los rangos barridos en este caso fueron desde los 380 a los 700nm. Mientras que los valores de la tensión aplicada fueron de -450V para la serie principal, -750V y -900V para los espectros de las series Sharp y Diffuse. En el caso del mercurio se realizo un barrido completo de 350nm a 700nm con una tensión fija del fotodetector de -900V

Resultados y Discusión:

Como primera medida, se procedió a realizar la calibración del monocromador (Fig.4). Para ello, se utilizó un diodo láser, cuya longitud de onda era de 670 nm, un láser de He-Ne, de 632,8 nm y la línea principal del espectro de la lámpara de descarga de mercurio, de 589 nm. Se ajustaron los datos, obteniendo una recta de calibración como se muestra en la figura 4.

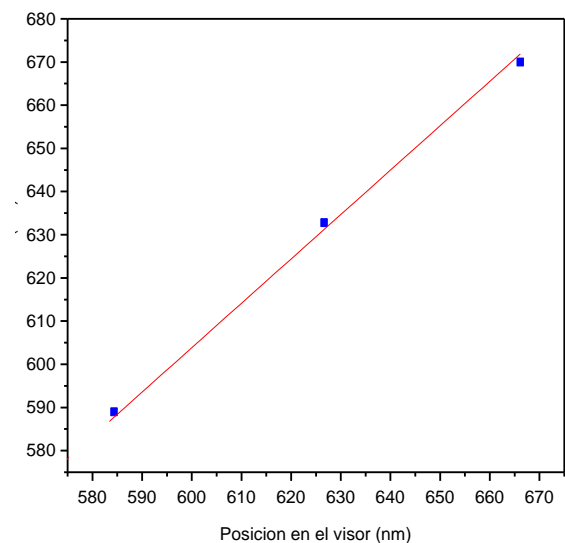


Figura 4: Calibración del monocromador con un diodo laser, un laser de He-Ne y una lámpara de Hg. ajuste de ecuación $y= 1,03x.-13,13$

La recta de calibración obtenida fue:
 $y = 1,03x - 13,13$ con pendiente $1,03 \pm 0,07$ y ordenada $-13,13 \pm 5$.

Hidrógeno (H)

A continuación, se analizó el espectro de emisión de una lámpara de hidrógeno entre los (280 ± 1) nm y los (700 ± 1) nm. Colocando la fuente del fotomultiplicador a $-900V$ y la escala del osciloscopio en $1V$ p.a p., pudo obtenerse el siguiente gráfico (Fig 5), donde, en rojo figuran los valores esperados según el N.I.S.T., con sus correspondientes intensidades relativas:

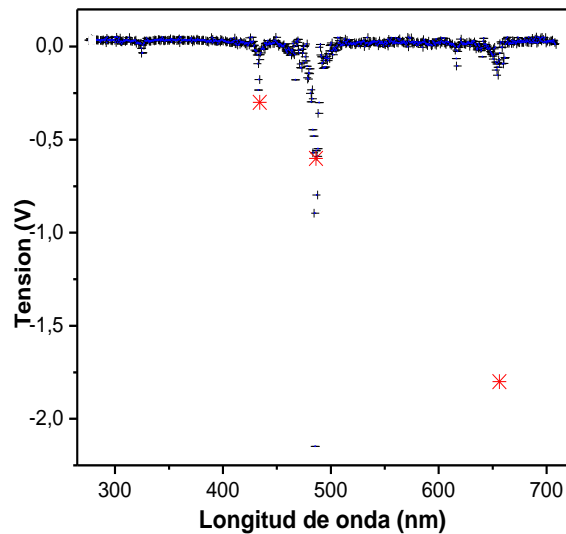


Figura 5: Espectro de la lámpara de Hidrógeno entre los (280 ± 1) nm y los (700 ± 1) nm. En rojo pueden verse algunos de los valores esperados según el N.I.S.T., con longitudes de onda $(434,0 \pm 0,1)$ nm, $(486,1 \pm 0,1)$ nm y $(656,3 \pm 0,1)$ nm.

Se realizó luego un barrido en un intervalo más acotado, entre los (390 ± 1) nm y los (420 ± 1) nm, con el osciloscopio en una escala de $5 V$ p.a.p., para intentar ver la línea que se esperaba encontrar en los $(410,2 \pm 0,1)$ nm, esto se aprecia en la figura 6:

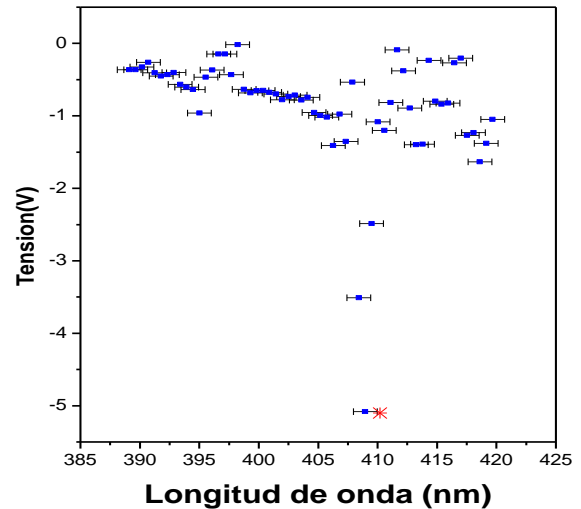


Figura 6: Espectro del Hidrógeno en un intervalo acotado. Puede apreciarse un pico en los (409 ± 1) nm y en rojo el valor esperado según el N.I.S.T., $(410,2 \pm 0,1)$ nm.,

Efectivamente, se encontró una línea espectral alrededor de ese valor.

En la siguiente tabla (tabla2) se muestra una comparación entre los valores obtenidos y los esperados para el hidrógeno en más detalle:

L. de onda	Valores de tabla (nm)	Valores medidos (nm)
H δ	$410,2 \pm 0,1$	409 ± 2
H γ	$434,01 \pm 0,1$	433 ± 3
H β	$486,1 \pm 0,1$	486 ± 3
H α	$656,3 \pm 0,1$	655 ± 4

Tabla 2: Comparación entre valores obtenidos y esperados según el N.I.S.T. para las líneas espectrales del Hidrógeno.

Los errores de los valores medidos provienen de la calibración realizada. Las líneas medidas, corresponden a distintos valores de energía asociados a distintos n en la serie de Balmer (Ec. 2). Asignando a cada longitud de onda un n , se pudo realizar el siguiente gráfico (Fig 6), que fue modelado por una recta, cuya pendiente es la constante de Rydberg. El valor obtenido para la misma fue de $(109895 \pm 253) \text{ cm}^{-1}$, lo cual coincide, dentro del margen del error, con el valor esperado teóricamente, $109737,318 \text{ cm}^{-1}$.

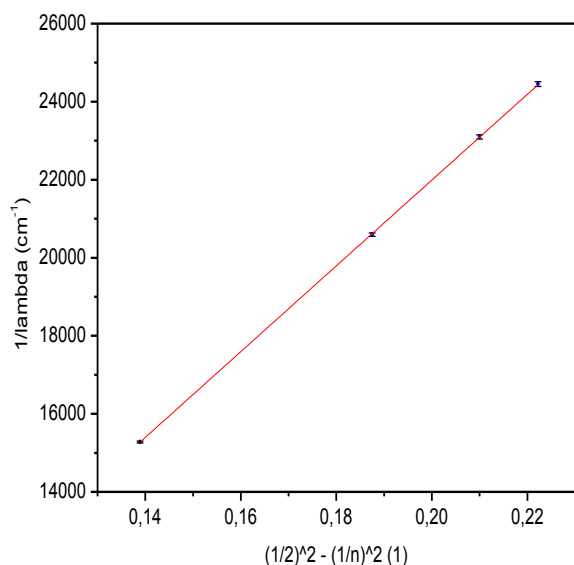


Figura 6: Inversa de la longitud de onda de las líneas halladas en función de la Serie de Balmer. La pendiente de la recta que modela los datos, $(109895 \pm 253) \text{cm}^{-1}$, representa la constante de Rydberg.

Luego de obtener la constante de Rydberg, mediante la (Ec. 3), se procedió a calcular la energía de ionización del hidrógeno. El valor hallado fue:

$$IE = (13,63 \pm 0,03) \text{ eV}$$

Es preciso mencionar que si bien aparecen más picos en los gráficos expuestos, éstos no se corresponden con ninguna de las líneas esperadas para el hidrógeno. Se estima que ello se debe a que la lámpara no tiene solamente este gas, sino también una pequeña cantidad de algún otro.

Sodio(Na)

Serie Principal

En las figuras 7 y 8 se muestran los espectros del sodio para varios rangos de longitud de onda tomados. En la figura 7 se puede ver la línea principal de la serie principal del sodio registrada en $\lambda_{p1} = 585 \pm 1 \text{ nm}$, cuyo valor se aproxima al valor de los trabajos consultados en la bibliografía, desafortunadamente no se logra apreciar el doblete de esta línea del espectro. La otra línea de la serie principal del sodio que se pudo registrar es $\lambda_{p3} = 279 \pm 2 \text{ nm}$, este valor no coincide con el valor de tablas.

Estas líneas presentan una tensión relativa importante en comparación con las líneas de las series Sharp y Diffuse. La línea que se esperaba observar entre la primera y la tercera línea del espectro principal no se llegó a registrar. Para las mediciones en busca de las líneas de la serie principal más bajas del espectro ($\lambda_p < \lambda_{p3}$) las lecturas son ilegibles, esto se debe principalmente al hecho de que en este rango se juntan las líneas del espectro, que dejan obsoleta la resolución del monocromador, aumentar.

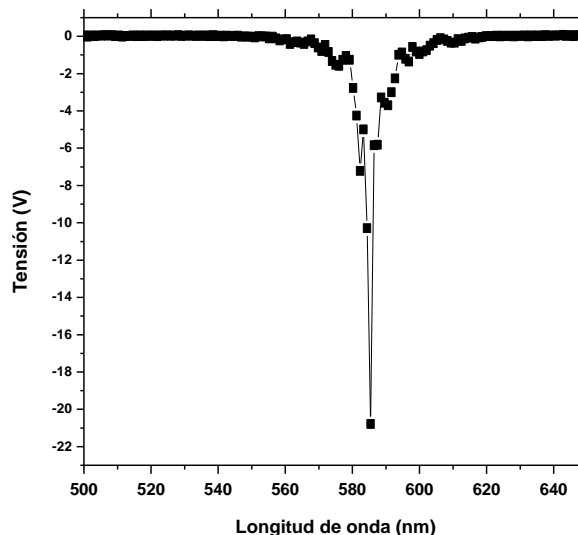


Figura 7: Línea de la serie principal del espectro del sodio observada en el rango de $500 \pm 1 \text{ nm}$ a $650 \pm 1 \text{ nm}$

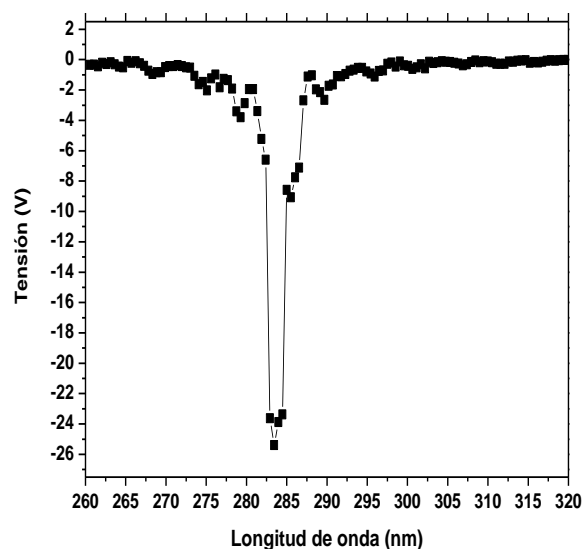


Figura 8: Línea de la serie principal del espectro del sodio observada en el rango de $260 \pm 1 \text{ nm}$ a $320 \pm 1 \text{ nm}$

El comportamiento de los espectros de las series Sharp y Difuse que convergen a medida que disminuye la longitud de onda se aprecia parcialmente en la figura 9.

En la Tabla 3 se comparan los valores obtenidos experimentalmente de la serie principal con los valores observados en la bibliografía consultada.

L. de onda	Valores medidos (nm)	Valores de tabla (nm)
$\lambda p1$	589 ± 4	588.9
$\lambda p2$	-	330.2
$\lambda p3$	279 ± 2	285.2

Tabla 3: Comparación de los valores de las líneas de la serie principal obtenidos experimentalmente con los valores de bibliografía [5].

Series Sharp y Diffuse

Para observar las líneas espectrales de las series sharp y difusse se realizo un barrido desde los 420 hasta 520nm donde se encuentra la mayor parte del espectro para estas 2 series. Se llegan a apreciar las primeras líneas de cada serie Sharp y Diffuse que se encuentran marcadas en la figura 9. Los espectros de las series Sharp y Diffuse tienden a un mismo límite cuando n tiende a infinito, gracias a esto las líneas de las series se pueden diferenciar ya que ambas convergen en un mismo punto.

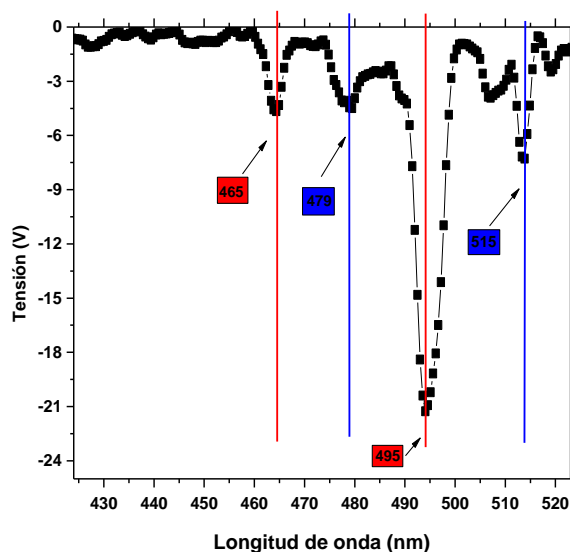


Figura 9: Líneas espectrales para la serie Sharp(rojo) y Diffuse(azul) en el rango de 420 a 520nm

A lo largo de la experiencia solo fue posible encontrar las líneas de las series Sharp y Difusse, para el rango de 460 a 520 nm como se observa en la figura 9, el resto del espectro no fue observado con lo que no se pudo realizar un análisis profundo sobre las series, como el calculo de la energía T3p y la constante R aparecida en las ecuaciones p1 y p3. En la tabla 4 se comparan los valores obtenidos de las series Sharp y Diffuse con los valores de la bibliografía.

Serie	Líneas medidas (nm)	Líneas de tabla (nm)
Sharp	465 ± 3	466.9
Sharp	495 ± 3	498.3
Diffuse	515 ± 4	515.3
Diffuse	479 ± 3	475.2

Tabla 4: Comparación de las líneas medidas con las encontradas en bibliografía [5] para las series Sharp y Diffuse

Mercurio(Hg)

Para el mercurio se observa el espectro obtenido haciendo un barrido desde los 300 a los 800 nm utilizando la misma resolución máxima del monocromador de 1nm. El espectro obtenido se muestra en la figura 10 donde se aprecian varias líneas del espectro del mercurio. Las líneas observadas se compararon con los valores mostrados en la tabla 1.

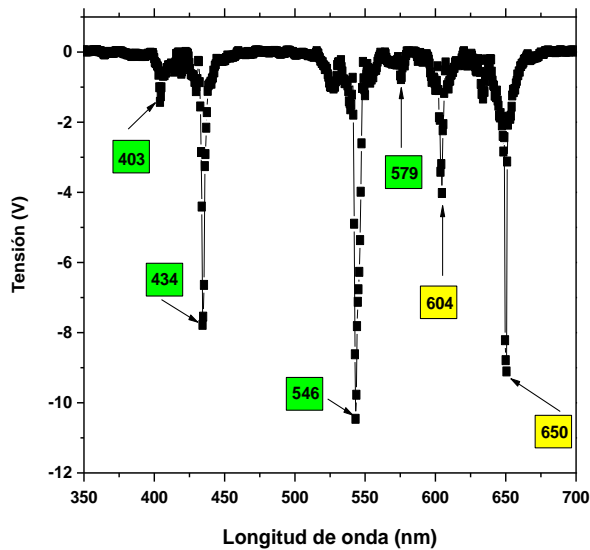


Figura 10: Espectro del mercurio (verde) con presencia de líneas extrañas (amarillo) entre los 300 y 700 nm

Las líneas espectrales del mercurio medidas se ajustan a los valores presentados por la bibliografía. Las últimas líneas que presentan una tensión relativa importante observadas de la figura 10 no se corresponden con ninguna línea del espectro del mercurio. Esto se debe a que la lámpara de mercurio presenta impurezas, por lo tanto dichas líneas pueden corresponder a otro elemento. Muchas de las líneas del espectro del mercurio que se muestran en la tabla 1 se presentan muy cercanas entre sí y escapan a la resolución del monocromador de 1nm. Por otra parte el error dado por la calibración del equipo no permite la correspondencia a una única línea. Las líneas propias del mercurio que se observan de la figura 10 son las líneas fuertes del mercurio es decir líneas con gran intensidad que corresponden a los rangos azul-violeta y verde-amarillo mientras que en el rango del rojo no se perciben espectros. Los valores de las líneas medidas se muestran en la tabla 5.

Líneas medidas (nm)
403 ± 3
434 ± 3
546±4
579±4

Tabla 5: Líneas del mercurio medidas

Conclusiones

Se logró obtener la constante de Rydberg y la energía de ionización para el hidrogeno cuyo valor se aproximó satisfactoriamente al de la bibliografía, por otra parte se pudo reconocer las líneas que constituyen la serie de Balmer. Para el caso del sodio no se lograron captar la totalidad de las líneas que conforman la serie principal, Diffuse y Sharp. Debido a esto no se pudo llevar a cabo un análisis más profundo. Una mejor resolución, una mejor calibración y un barrido más fino hubiera permitido un análisis más profundo del comportamiento de las líneas espectrales.

Referencias y bibliografía

- [1] Práctica de Laboratorio 5.
- [2] <http://taller2.fisica.edu.uy/practica5.pdf>
- [3] Koshkin N.I., Shirkévich M.G. Manual de Física Elemental. Ed. Mir 1975, págs. 213-214
- [4] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/hydrogentable1.htm>
- [5] O. Sala,* K. Araki, and L. K. Noda, **A Procedure to Obtain the Effective Nuclear Charge From the Atomic Spectrum of Sodium**, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05599-970, São Paulo, Brazil.
- [6] Manuel E. Minas da Piedade, Mário N. Berberan-Santos; **Atomic Emission Spectra Using a UV-Vis Spectrophotometer and an Optical Fiber Guided Light Source**; Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal, Centro de Química-Física Molecular, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal