

ВОЕННО–МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ

имени С.М. Кирова

Кафедра биологической и медицинской

физики

ЛЕКЦИЯ № 8

по дисциплине «Физика, математика»

на тему: «**Испускание и поглощение
энергии атомами и молекулами**»

для курсантов и студентов I курса ФПВ,
ФПиУГВ, спецфакультета

1. Равновесное тепловое излучение. Законы Кирхгофа, Вина и Стефана-Больцмана

- **Тепловым излучением** тела называют электромагнитное излучение, которое обусловлено тепловым движением атомов и молекул вещества при температурах, отличных от абсолютного нуля.

- Тепловое излучение имеет **сплошной спектр**, однако распределение энергии в нем существенно **зависит от температуры**: при низких температурах тепловое излучение является преимущественно инфракрасным, при высоких температурах – видимым и ультрафиолетовым.

- Тепловое излучение тел в отличие от других видов излучения (например, люминесценции) является **равновесным излучением**, т. е. **в изолированной системе тел** при данной температуре, отличной от абсолютного нуля, устанавливается со временем **динамическое тепловое равновесие** между телами со своими излучениями.

Основные характеристики теплового излучения:

- а) Поток излучения Φ – это физическая величина, равная **средней мощности** излучения за время, значительно большее периода световых колебаний.
- В СИ поток излучения измеряется в ваттах (**Вт**).

$$\Phi = \frac{E}{t}$$

- б) Энергетическая светимость тела R_e - это физическая величина, равная потоку излучения с единицы площади нагретого тела.
- Она измеряется в СИ в ваттах на квадратный метр ($\text{Вт}/\text{м}^2$).

$$R_e = \frac{\Phi}{S} = \frac{E}{St}$$

- Спектральная плотность энергетической светимости r_λ – это отношение энергетической светимости тела в пределах небольшого интервала длин волн (dR_λ) к величине этого интервала ($d\lambda$):

$$r_\lambda = \frac{dR_e}{d\lambda}$$

- В СИ измеряется в ваттах на кубический метр ($\text{Вт}/\text{м}^3$).

- Соответственно $dR_e = r_\lambda \cdot d\lambda$
- Проинтегрировав дифференциальную формулу по всем длинам волн (от нуля до бесконечности), мы получим интегральную формулу для энергетической светимости тела:

$$R_e = \int_0^{\infty} r_\lambda d\lambda$$

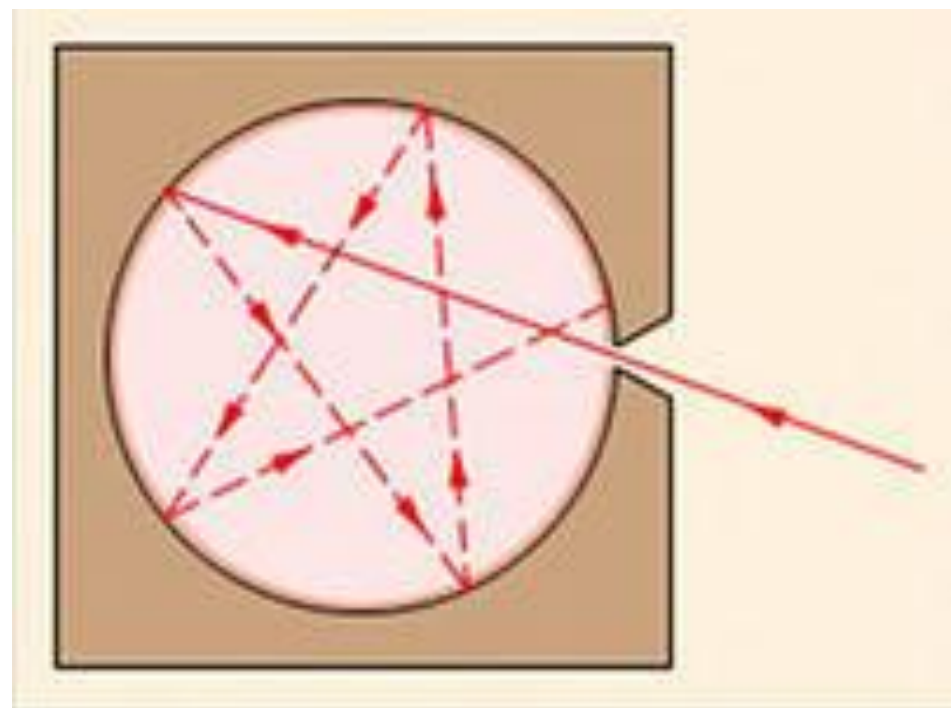
- г) коэффициент поглощения α (характеризующий способность тела поглощать электромагнитную энергию при данной температуре) – это физическая величина, равная отношению потока излучения, поглощенного данным телом, к потоку излучения падающего на него:

$$\alpha = \Phi_{\text{погл.}} / \phi_{\text{пад.}}$$

- Коэффициент поглощения, рассчитанный для строго определенной длины волны называется монохроматическим коэффициентом поглощения (α_λ).
- Коэффициент поглощения может принимать значения от 0 до 1.

- Тело, коэффициент поглощения которого **равен 1 для всех частот**, называется **абсолютно черным телом**.
- Оно поглощает все падающие на него излучения.

- Абсолютно черных тел в природе не существует – это физическая абстракция.
- **Моделью абсолютно черного тела** может являться маленькое отверстие в замкнутой непрозрачной полости.
- Луч, попавший в это отверстие, будет многократно отражаться от стенок и в конце концов полностью поглотится, т. е. не выйдет из отверстия полости.



- Тело, коэффициент поглощения которого равен 0 для всех длин волн, называется абсолютно белым телом.
- Тело, коэффициент поглощения которого **меньше 1** и не зависит от длины волны света, падающего на него, называют абсолютно серым телом.

- **Тело человека** приближенно можно считать абсолютно серым, имеющим коэффициент поглощения, приблизительно равный **0,9** для инфракрасной области спектра (при температуре тела 37°C).

- Количественная связь между излучением и поглощением была установлена в 1859 году Густавом Робертом Кирхгофом:

- Для любых нагретых тел при одинаковой температуре отношение спектральной плотности энергетической светимости к монохроматическому коэффициенту поглощения есть величина постоянная и равная спектральной плотности энергетической светимости абсолютно черного тела (Закон Кирхгофа):

$$\frac{r(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} = \varepsilon(\lambda, T)$$

- Здесь $\varepsilon(\lambda, T)$ – энергетическая светимость абсолютно черного тела, у которого $\alpha(\lambda, T)=1$.

Из закона Кирхгофа вытекают следующие выводы:

- 1) Спектральная плотность энергетической светимости любого тела при данной температуре равна произведению его монохроматического коэффициента поглощения на спектральную плотность энергетической светимости абсолютно черного тела.

$$r(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \alpha(\lambda, T)$$

- 2) Так как α_λ меньше единицы, то спектральная плотность энергетической светимости любого тела меньше спектральной плотности энергетической светимости абсолютно черного тела при той же температуре.
- 3) Если тело не поглощает каких-либо волн, то оно и не испускает их.

Законы излучения абсолютно черного тела

- 1) Закон Стефана-Больцмана:
- Энергетическая светимость абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры:

$$R_e = \sigma T^4$$

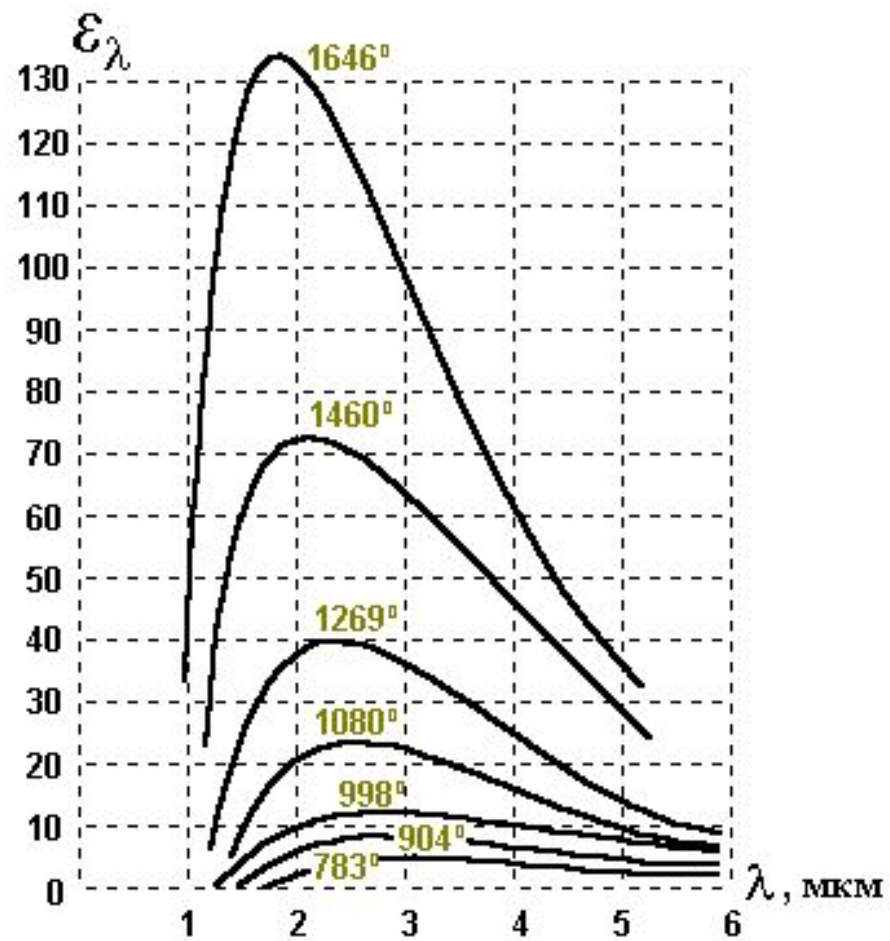
- где σ – постоянная Стефана – Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$.

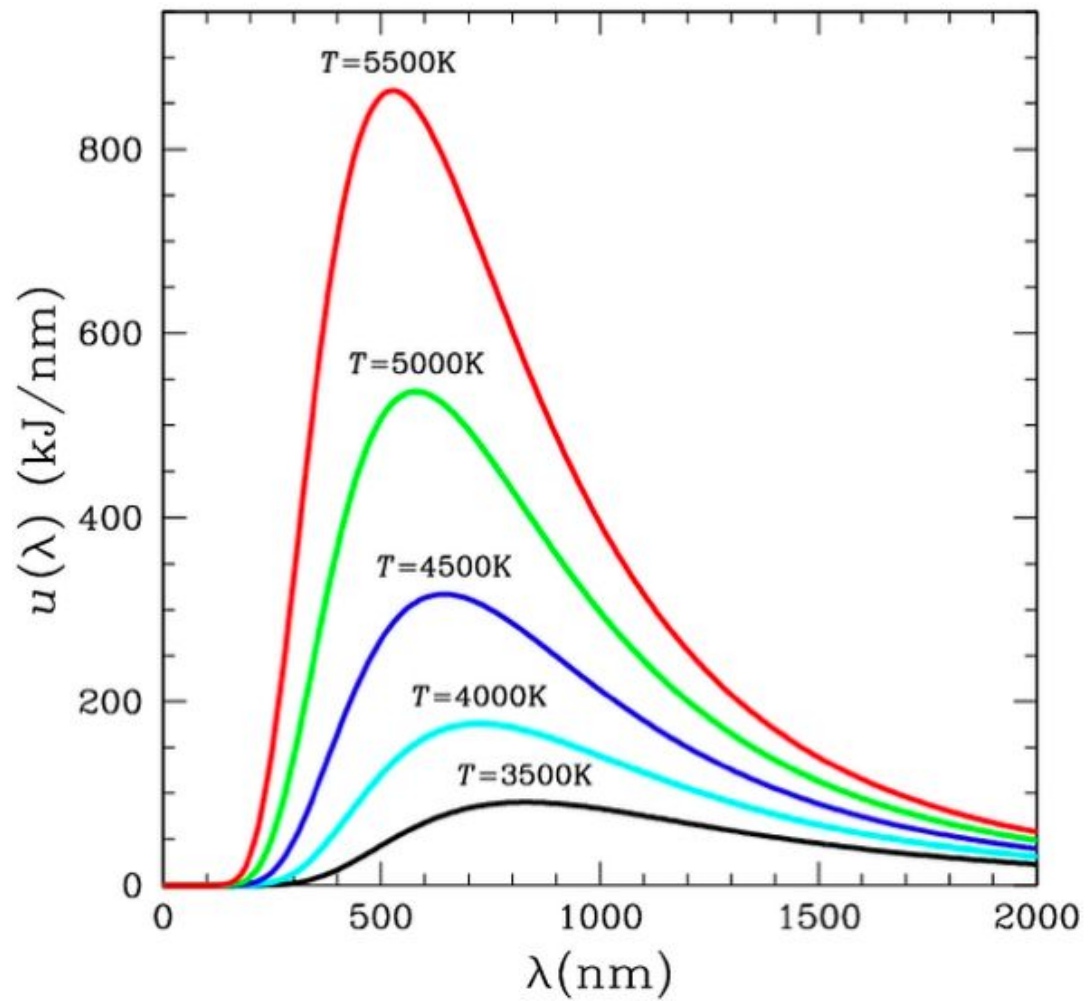
- Зависимость спектральной плотности энергетической светимости от длины волны называется **энергетическим спектром излучения**.
- У теплового излучения **сплошной спектр**.

- **Закон смещения Вина:**
- Длина волны, соответствующая максимуму спектральной плотности энергетической светимости абсолютно черного тела обратно пропорциональна его абсолютной температуре:

$$\lambda_{max} = b / T$$

- где ***b*** равно **$0,289 \cdot 10^{-2}$ м · К** – постоянная Вина.



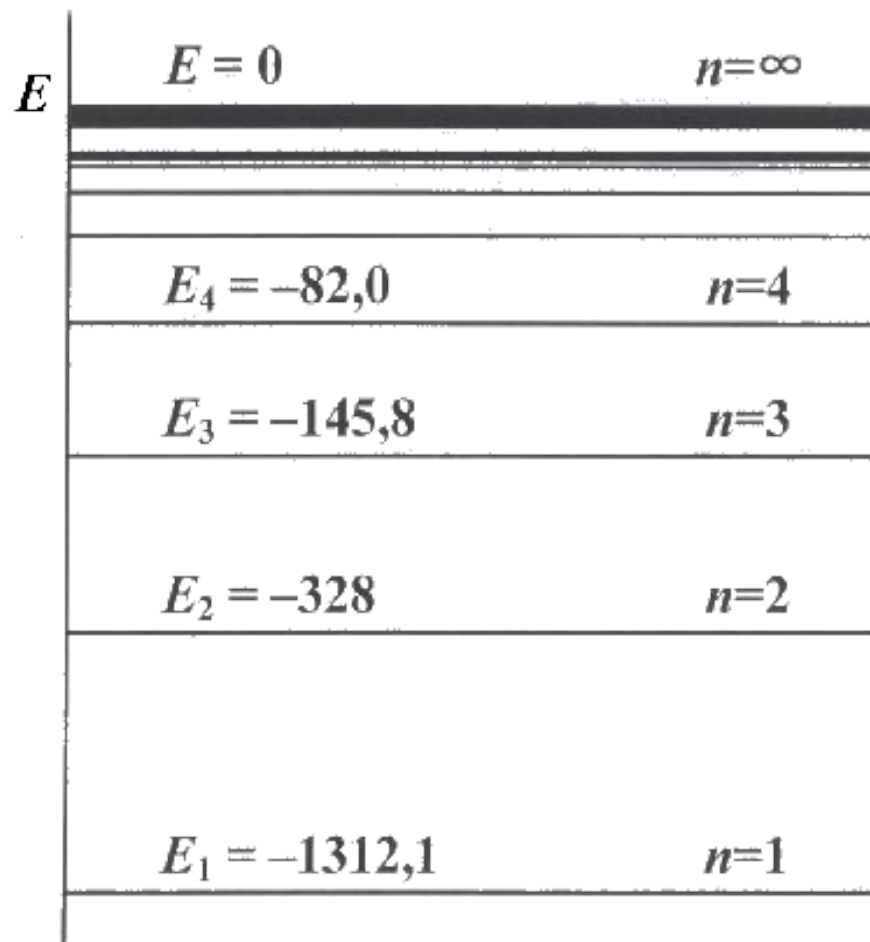


2. Надтепловое излучение. Спектры атомов.

- Энергия электрона, находящегося в электронной оболочке атома, может принимать только **строго определённые**, характерные для данного атома, **значения**.

- Это означает, что электрон в атоме может находиться только в некоторых определенных устойчивых состояниях, которые называются **стационарными**.
- Стационарным состояниям соответствуют **стационарные орбиты**, по которым электроны движутся с ускорением, но излучения света при этом не происходит.

- Энергетические состояния схематически изображают в виде энергетических уровней.
- Самый нижний энергетический уровень – основной – соответствует основному состоянию ($n = 1$).



- При переходе электрона из одного стационарного состояния в другое поглощается или испускается квант электромагнитного излучения (фотон).
- Излучение фотона происходит при переходе атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией.
- При обратном переходе происходит поглощение фотона.

- Энергия фотона равна разности энергий уровней, между которыми происходит переход:

$$E = h\nu = E_n - E_m$$

- где $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, n и m – соответствующие главные квантовые числа, ν – частота фотона (**формула Бора**).

- Обычно энергию фотонов выражают в ***электронвольтах***:

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

- Излучаемая атомами энергия формирует **спектр испускания**, а поглощаемая энергия – **спектр поглощения**.
- **Атомными спектрами** называют как спектры испускания, так и спектры поглощения, которые возникают при квантовых переходах между уровнями **свободных или слабозаимодействующих атомов**.

- Оптическими атомными спектрами называют спектры, обусловленные переходами между уровнями **внешних электронов** (с энергией фотонов порядка нескольких электрон-вольт).
- Сюда относятся **ультрафиолетовая, видимая и близкая инфракрасная** области спектра.

- Энергия стационарных состояний атома водорода и водородоподобных ионов (He^+ , Li^{++} , Be^{+++} и т. д.) определяется формулой:

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 R h}{n^2}$$

- где m_e – масса электрона,
- e – его заряд,
- ϵ_0 – электрическая постоянная,
- Z – порядковый номер элемента в периодической системе Менделеева,
- R – постоянная Ридберга.

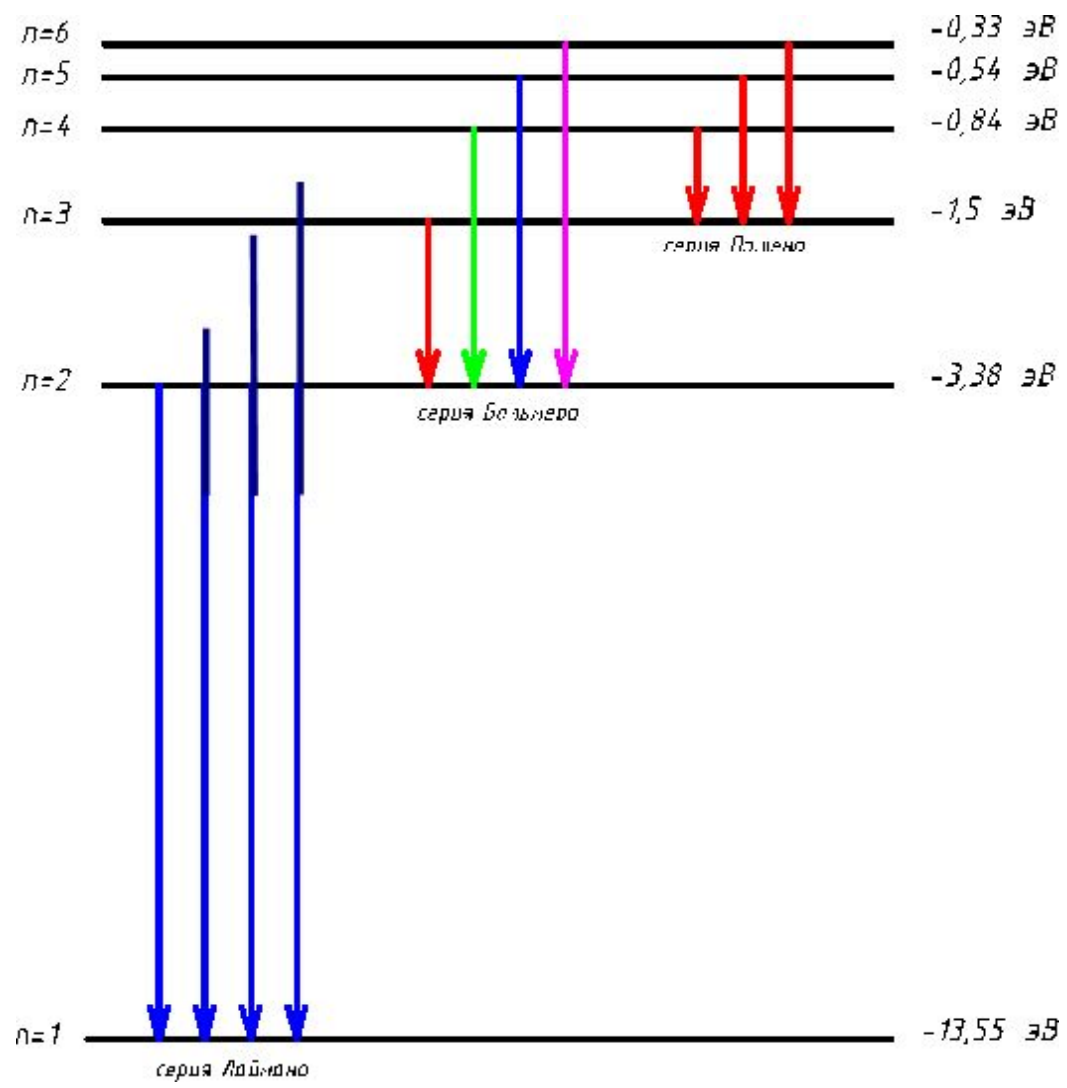
$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$$

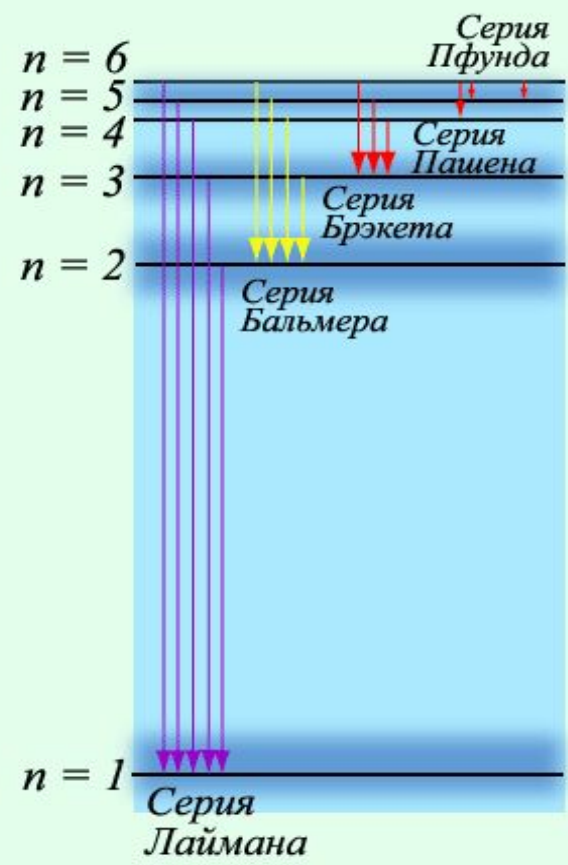
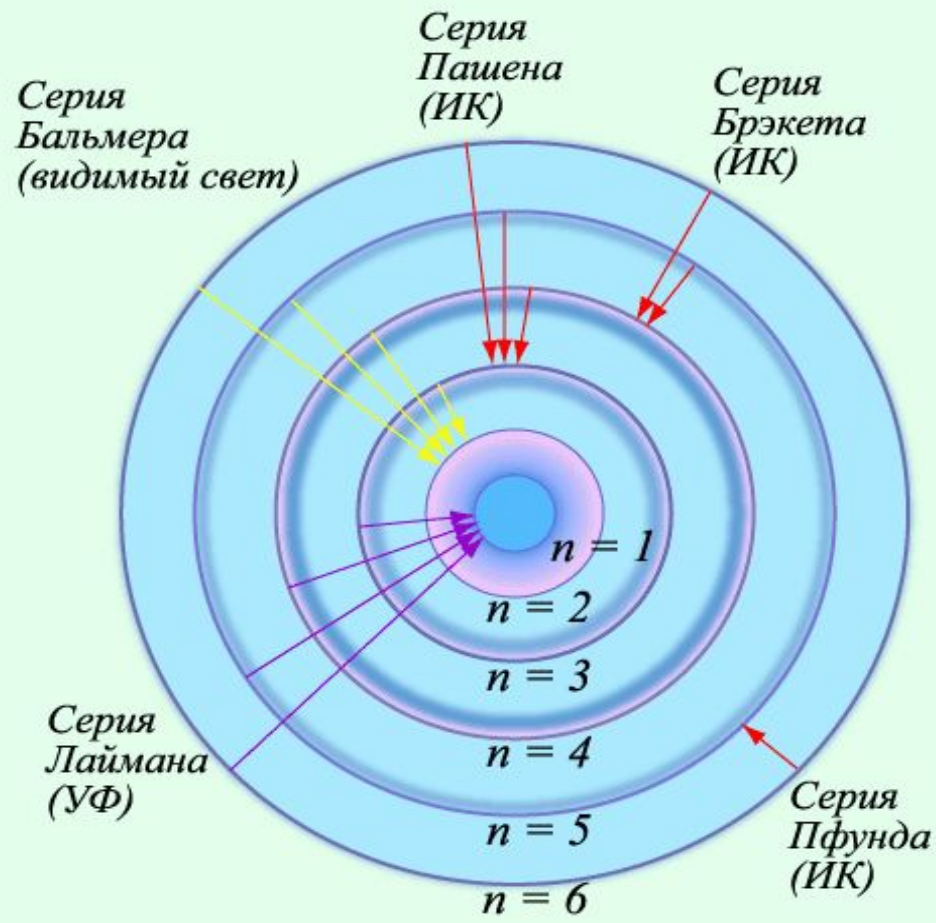
- Частота фотона, излучаемого при переходе атома водорода или водородоподобного иона из состояния n в состояние m , равна

$$\nu = \frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Это формула Ридберга-Бальмера.

- Оптические атомные спектры являются **линейчатыми**.
- В спектре можно выделить группы линий, называемые **спектральными сериями**.
- Каждая серия применительно к **спектрам испускания** соответствует переходу с различных уровней **на один и тот же конечный**.



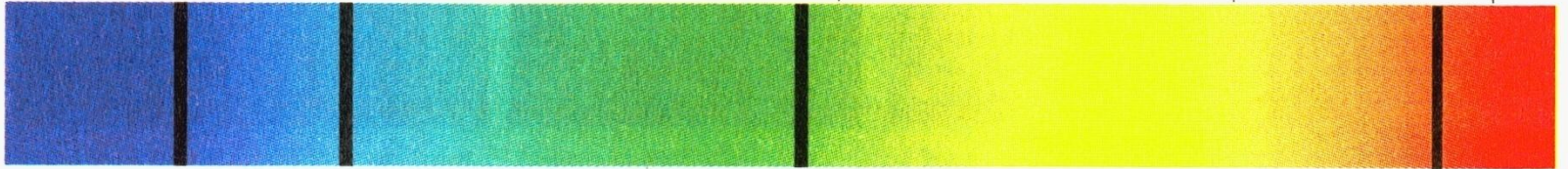


$4 \times 10^{-7} \text{ M}$

$5 \times 10^{-7} \text{ M}$

$6 \times 10^{-7} \text{ M}$

$7 \times 10^{-7} \text{ M}$



Молекулярные спектры

- Молекулы испускают **полосатый спектр**, который состоит из ряда отдельных полос, разделенных темными промежутками.
- При применении приборов высокой разрешающей силы обнаруживается, что **полосы** состоят из **большого числа** тесно расположенных **линий**.

- Как и в спектрах атомов, отдельная спектральная линия молекулярного спектра возникает в результате изменения энергии молекулы.
- Энергия молекулы , изменение которой определяет молекулярный спектр, состоит из суммы трех слагаемых:

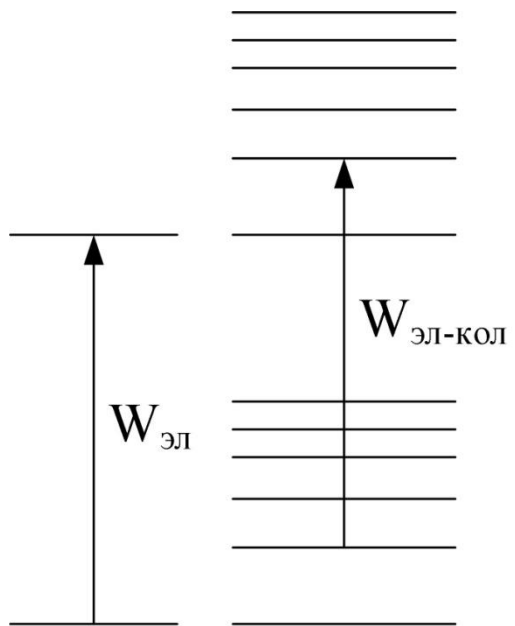
$$W' = W_{\text{эл}} + W_{\text{кол}} + W_{\text{вр}}$$

- где $W_{\text{эл}}$ – энергия электронов в атомах молекулы, $W_{\text{кол}}$ – энергия колебательного движения атомов, входящих в состав молекулы, около их равновесных положений, $W_{\text{вр}}$ – энергия вращательного движения молекулы как целого.

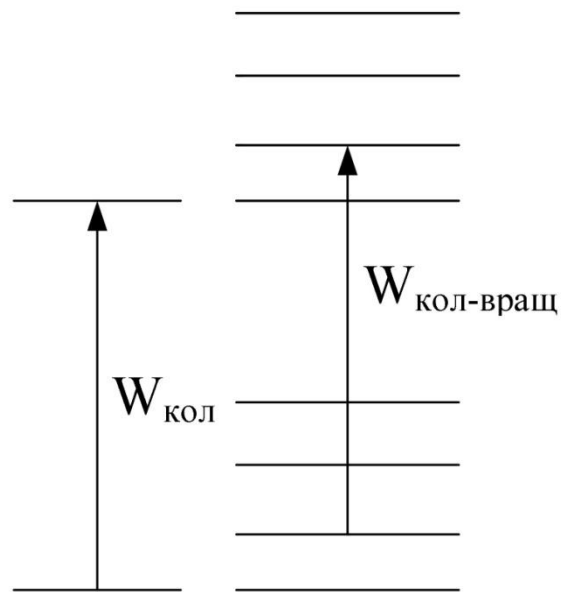
- Частота фотона, испускаемого молекулой при изменении ее энергетического состояния равна:

$$\nu = \frac{\Delta W'}{h} = \frac{\Delta W_{\text{эл.}}}{h} + \frac{\Delta W_{\text{кол.}}}{h} + \frac{\Delta W_{\text{вр.}}}{h}$$

- где $\Delta W_{\text{эл.}}$, $\Delta W_{\text{кол.}}$, $\Delta W_{\text{вр.}}$ - изменения соответствующих частей энергии .



а

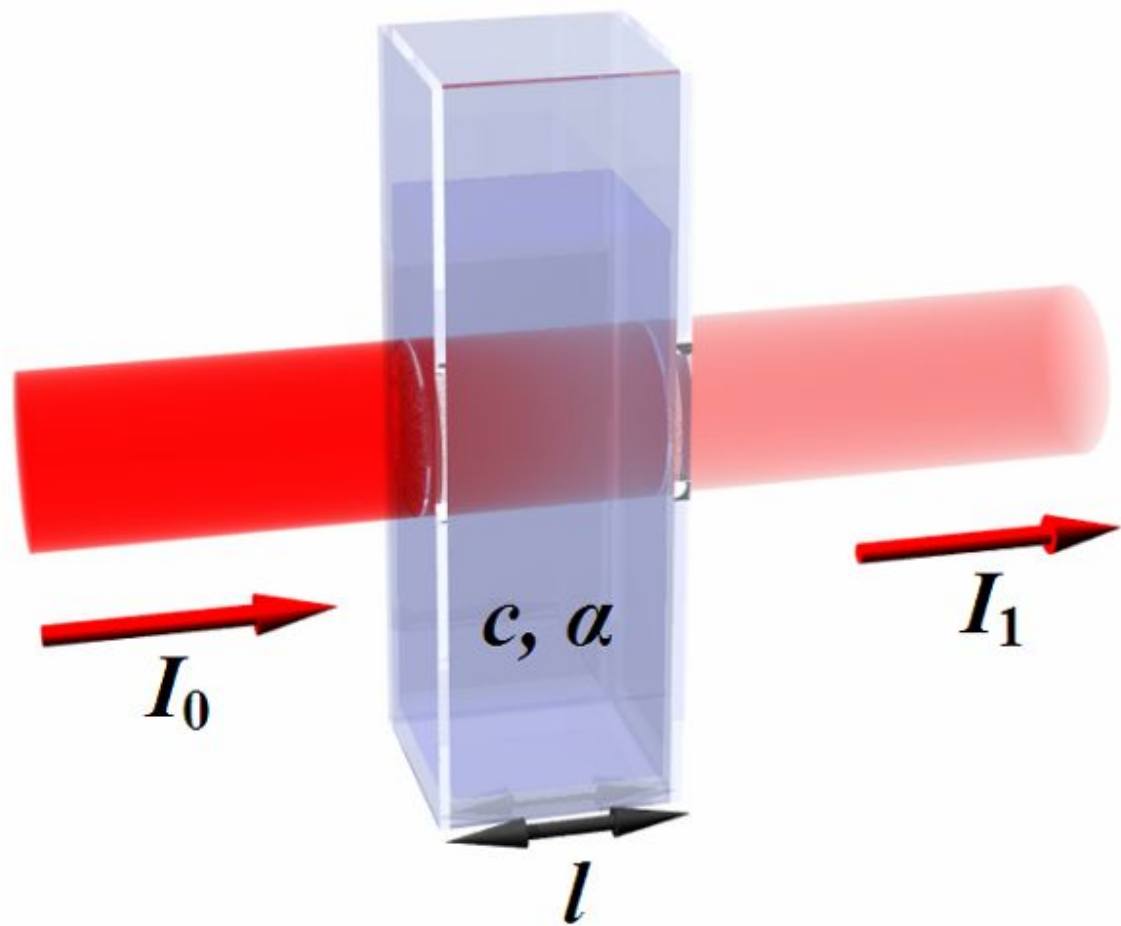


б

- Для получения спектров излучения и их анализа используют специальные **спектральные приборы**.
- Методы определения химического состава вещества по его спектру называются ***спектральным анализом***.

3. Поглощение света. Закон Бугера.

- ***Поглощением света*** называют уменьшение интенсивности света, проходящего через вещество, за счет превращения световой энергии в другие виды энергии (внутреннюю энергию или энергию вторичного излучения).



- Уменьшение интенсивности света (I) в зависимости от толщины слоя вещества (l) подчиняется **закону Бугера**:

$$I_l = I_0 e^{-kl}$$

- где k – натуральный показатель поглощения (физическая величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность света ослабляется в результате поглощения в среде в e раз);
- I_0 – первоначальная интенсивность света, падающая на слой вещества толщиной l ;
- I_l – интенсивность света после прохождения света через слой вещества l .

- **Натуральный показатель поглощения** зависит от длины волны света λ , химической природы и состояния поглощающей среды.

- Поэтому закон Бугера целесообразно записывать для монохроматического света:

$$I_l = I_0 e^{-k_\lambda l}$$

- где k_λ – монохроматический натуральный показатель поглощения.

- Если поглощающим свет веществом является **окрашенный раствор низкой концентрации**, то в этом случае выполняется **закон Бера**:

$$k_{\lambda} = \chi'_{\lambda} C$$

- **Натуральный показатель поглощения** для окрашенных растворов низкой концентрации **прямо пропорционален концентрации раствора C** (при длине волны света λ максимально поглощаемого этим раствором).

- Коэффициент пропорциональности χ'_λ называют **монохроматическим удельным показателем поглощения**.
- Объединяя закон Бера с законом Бугера, мы получаем закон **Бугера – Ламберта – Бера** :

$$I_l = I_0 e^{-\chi'_\lambda c l}$$

- На практике закон Бугера – Ламберта – Бера обычно выражают через показательную функцию с основанием 10:

$$I_l = I_0 10^{-\chi_\lambda c l}$$

$$\chi_\lambda = 0,43 \chi'_\lambda \quad e = 10^{0,43}$$

- где χ'_λ (так как $e = 10^{0,43}$) – монохроматический молярный показатель поглощения, C - концентрация в моль/л.

- Отношение интенсивности излучения, прошедшего сквозь раствор, к интенсивности излучения, упавшего на этот раствор, называют **коэффициентом пропускания (τ)** :

$$\tau = I_{\text{п}} / I_0$$

- Десятичный логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания, называют оптической плотностью раствора (D):

$$D = \lg (1/\tau) = \lg (I_0 / I_l)$$

- С учетом понятия оптической плотности закон Бугера – Ламберта – Бера записывается в виде:

$$D = \chi C l$$

То есть, при данной толщине слоя раствора **оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации** раствора.

- На основе закона Бугера-Ламберта-Бера разработан ряд фотометрических методов определения концентрации окрашенных растворов (концентрационная колориметрия).