

4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

INTERPRETACION FISICA DE LAS RAYAS DE FRAUNHOFER
Y SU APLICACION AL ANALISIS QUIMICO

Doc
1327

PEDRO J. DOZAL JR.

MCMXII

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

INTERPRETACION FISICA DE LAS RAYAS DE FRAUNHOFER
Y SU APLICACION AL ANALISIS QUIMICO

TESIS

QUE PRESENTA EL ALUMNO
PEDRO J. DOZAL JR.
EN SU EXAMEN PROFESIONAL DE
QUIMICO

MEXICO, D. F.

MCMXC

P R E F A C I O

Dado que los métodos de análisis actuales van eliminando el factor de apreciación personal, necesariamente requieren un mayor conocimiento de los fenómenos físico-químicos que intervienen en ellos, por lo cual expongo este trabajo, que es una breve contribución al tema de esta tesis.

La parte experimental no dió los resultados esperados, debido al poco poder resolutivo del espectroscopio y a la deficiencia del aparato usado para la excitación de la radiación luminosa. Esto hace disminuir el valor de los espectrogramas obtenidos. Exclusivamente presento espectros de chispa en esta ocasión.

Agradezco a los maestros y personas que me ayudaron con sus conocimientos y muy especialmente al Ing. Pedro J. Dozal; al señor Director de la Escuela, Don Fernando Orozco y al Sr. L. Oberhauser, los cuales facilitaron la parte experimental de este trabajo.

México, 15 de Abril de 1940.

Pedro J. Dozal

S U M A R I O

- CAPITULO I.- Vibraciones y movimientos ondulatorios.
- CAPITULO II.- Teoría ondulatoria sobre la naturaleza de la luz y fenómenos que explica.
- CAPITULO III.- Radiación de la energía. Diversos tipos de espectros.
- CAPITULO IV.- Rayos espectrales
- CAPITULO V.- Fundamento del espectroscopio
- CAPITULO VI.- Aplicaciones al análisis químico.

Bibliografía

CAPITULO I.

VIBRACIONES Y MOVIMIENTOS ONDULATORIOS

Desde el punto de vista de la mecánica, las vibraciones son la sucesión de desalojamientos periódicos de un cuerpo elástico. Cuando las vibraciones se efectúan en el seno de un medio elástico de cualquier tipo, da lugar a la transmisión del movimiento ondulatorio.

La forma clásica para estudiar los movimientos ondulatorios es por medio de movimientos armónicos simples, que se derivan de las características que tiene la proyección de una partícula sobre cualquier diámetro de una circunferencia y en la cual, la partícula lleva movimiento circular uniforme.

Haciendo referencia a la circunferencia de la figura. A se obtienen las características antes citadas. Tomando el centro de la circunferencia como origen del sistema de coordenadas se tienen las conocidas ecuaciones del movimiento armónico simple.

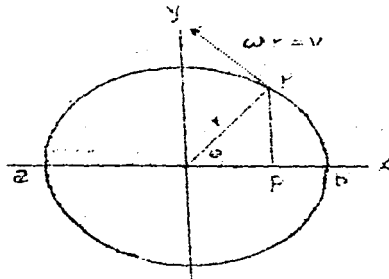


Figura "A"

Velocidad de P según el eje de las X = $v \sin \theta = \omega r \sin \theta$

Aceleración de P según el eje de las X = $\frac{d(v \sin \theta)}{dt} = \omega^2 r \cos \theta$

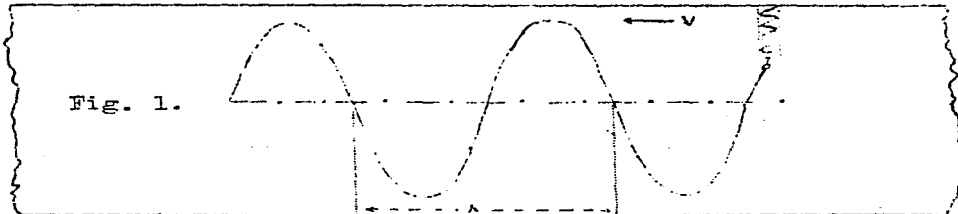
El tiempo que tarda la partícula P en dar una vuelta com

pleta en la circunferencia auxiliar, es el mismo que tarda la proyección P en recorrer dos veces el diámetro, luego el tiempo de una oscilación completa es $T = \frac{2\pi}{\omega}$. Para conocer la frecuencia o sea el número de oscilaciones completas en un segundo se tiene $n = \frac{\omega}{2\pi}$.

La energía en el movimiento armónico simple tiene dos aspectos y es debida a la elasticidad del medio en que se produce el movimiento. Cuando ha alcanzado su amplitud máxima su velocidad es cero y en consecuencia su energía cinética vale cero; en cambio su energía potencial ha adquirido su valor máximo; por tanto, en cualquier momento la suma de las energías potencial y cinética es constante.

La máxima energía cinética la adquiere en la mitad del trayecto entre dos puntos de reposo a y b. La velocidad en cualquier momento vale $V = \omega r \sin \theta$ y la energía cinética vale $E_k = \frac{P}{g} \frac{V^2}{2} = \frac{P\omega^2}{2g} r^2 \sin^2 \theta$, en la posición media $\theta = 90^\circ$ de donde $E_{k \text{ max.}} = \frac{P\omega^2}{2g} r^2$ donde r es la amplitud máxima o sea el radio de la circunferencia auxiliar.

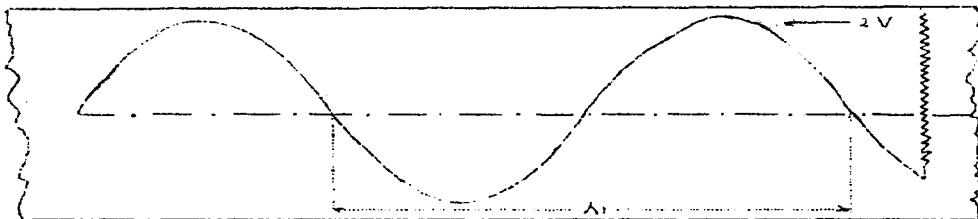
Un peso colgado de un resorte es la materialización de ese tipo de movimiento. Si al peso se le coloca un grafio inscriptor y se pone a oscilar frente a un plano que se desliza con movimiento uniforme, la curva que describe es la siguiente:



De la fig. (1) resulta que $\lambda = vt$. El tiempo que tarda el peso en efectuar una oscilación completa es el mismo para

que la onda se propague en la distancia λ . $\lambda = V T$

Para T constante la longitud de onda será más corta o -- más grande dependiendo de la velocidad de la banda de papel.-- Para el caso en que $V' = 2 V$, siendo V la anterior se tiene:--



Ecuación de una onda plana.-- Considérese una sucesión de partículas en línea recta

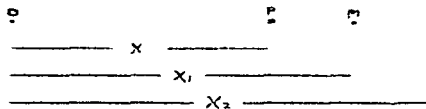


FIGURA 4.

las cuales transmiten un movimiento ondulatorio a razón de V unidades de longitud por segundo. Cualquier partícula P queda definida por su distancia al origen O y la velocidad de propagación de la onda. Si O ejecuta un M.A.S. de tipo

$$Y_0 = \omega r \sin \frac{2\pi t}{T}, \quad P \text{ ejecutará el mismo movimiento pero } \frac{x}{V} \text{ segundos más tarde de donde el desplazamiento de } P \text{ está dado por } Y_p = \omega r \sin \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{x}{V} \right) \dots \dots (1) \text{ y como } \lambda = VT, \quad Y_p = \omega r \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \dots \dots \dots (2).$$

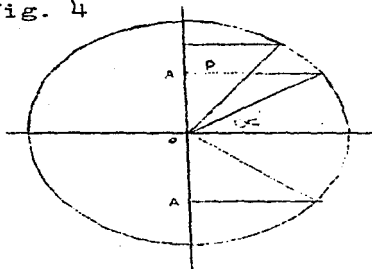
Es de importancia conocer la diferencia de fase entre determinadas partículas de un tren de ondas. La ecuación --

de un M.A.S. tomando a 0 como origen de los tiempos es:--

$$y = \omega r \operatorname{sen} \frac{2\pi}{T} t$$

lo cual permite conocer la posición de una partícula en un momento dado; pero si la partícula P se encuentra en o A cuando $t = 0$ la ecuación resultante es $Y_p = \omega r \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{T} t + \alpha \right)$ el ángulo $\frac{2\pi}{T} t + \alpha$ se le llama ángulo de fase, o simplemente fase.

Considerando dos partículas tales como M y N de un tren de ondas planas fig. 4



sus desalojamientos con respecto a la partícula 0 en el origen son:

$$Y_m = \omega r \operatorname{sen} \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_1}{\lambda} \right) + \alpha \right], \quad Y_n = \omega r \operatorname{sen} \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_2}{\lambda} \right) + \alpha \right]$$

La diferencia de fase entre las dos partículas es:

$$\text{Dif. fase} = \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_1}{\lambda} \right) + \alpha \right] - \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_2}{\lambda} \right) + \alpha \right] = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x_2 - x_1) = \frac{2\pi}{\lambda}$$

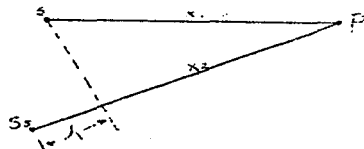
diferencia de camino.

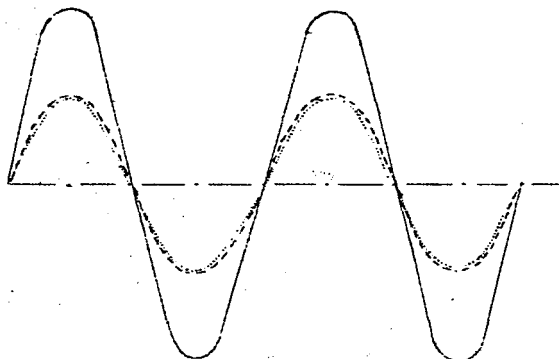
Cuando una misma partícula está sujeta a varios M.A.S. - queda sujeta a la suma de los efectos que cada uno produce. - La suma se verifica según el principio de superposición, de acuerdo con el cual los efectos son la suma algebraica de los desplazamientos individuales. Se deduce de lo anterior que - cuando tengan el mismo signo se sumarán las energías que cada efecto representa.

En los movimientos ondulatorios esas sumas o superposiciones dan lugar a lo que se llama interferencia, la cual se ocupa de la valorización del incremento o nulificación de movimientos en un medio elástico. Si la partícula P está sujeta a los M.A.S. de S_1 y S_2 la resultante se regirá de acuerdo con la diferencia de fase de las perturbaciones que provienen de S_1 y S_2 con la condición de que ambos focos tengan el mismo M.A.S. De la ecuación (3) se tiene :

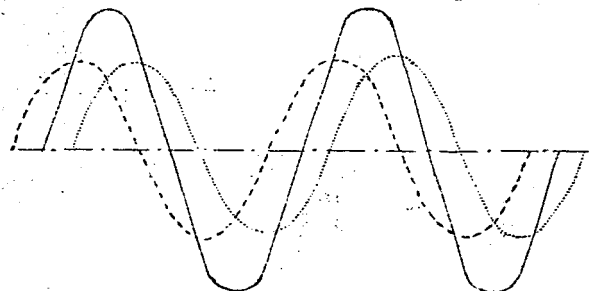
Diferencia de fase = $\frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x_2 - x_1)$. Si $x_2 - x_1 = \lambda$ el efecto se duplicará porque la diferencia de fase es 2π . Si - por el contrario $x_2 - x_1 = \frac{\lambda}{2}$ habrá ausencia de movimiento --- porque la diferencia de fase es igual a π

Los siguientes diagramas expresan el principio de superposición. Las formas más variadas se obtienen combinando -- M. A. S. de períodos y amplitudes diferentes. Inversamente, - es posible descomponer complicados movimientos periódicos. - El teorema de Fourier analiza un movimiento periódico por una función, que es una suma algebraica de senos y cosenos de diferentes coeficientes y ángulos.

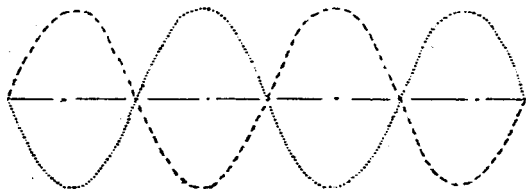




DIFERENCIA DE FASE
 $\frac{\pi}{4}$
Resultante
Componentes



DIFERENCIA DE FASE
 $\frac{\pi}{2}$
Resultante
Componentes



DIFERENCIA DE FASE
 π
Resultante
Componentes

CAPITULO II.

Teoría ondulatoria sobre la naturaleza de la luz y fenómenos que explica.

La teoría corpuscular de Newton tuvo mas aceptación que la teoría ondulatoria de Huygens, hasta que Young y Fresnel descubrieron el fenómeno de interferencia que ha sido uno de los motivos que dieron lugar a la aceptación de la teoría ondulatoria. El fenómeno de interferencia que es uno de los puntos básicos de la teoría ondulatoria, no fué observado por Newton debido a la corta longitud de onda. En Italia, Grimaldi había descubierto ciertos fenómenos de difracción que están íntimamente relacionados con la interferencia y ambos en conjunto explican porque la luz con "gran aproximación" se propaga en línea recta.

Ya el mismo Newton hacía ciertas consideraciones entre las cuales está la siguiente; Es de suponerse la existencia de un medio etéreo, análogo al aire pero mucho mas rarificado más sutil y mucho más elástico. De lo que se deduce que el medio etéreo jugaba un papel importante en la teoría corpuscular.

Es también de notarse que si bien la luz pertenece a los movimientos ondulatorios, la aplicación directa de los conceptos de la mecánica de Newton no dan resultados que concuerden absolutamente con los experimentos observados.

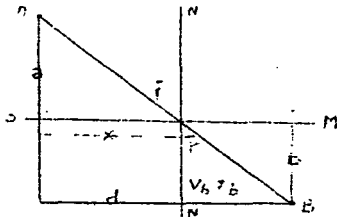
En el transcurso del tiempo han venido nuevas teorías a reforzar los puntos débiles de la teoría ondulatoria simple. El caso concreto es la teoría electromagnética de la luz dada a conocer por Maxwell, por medio de la cual se pudieron anticipar propiedades que fueron notablemente confirmadas por Hertz.

Pero aún con esa nueva adquisición de conocimientos, no es posible explicar los fenómenos de radiación, por esto, apareció la teoría de los quanta de Max Plank, posteriormente modificada por Einstein.

Los fenómenos de reflexión, refracción, interferencia y difracción tienen una explicación sencilla por medio de la teoría ondulatoria, pero los fenómenos de polarización y doble refracción no encuentran una respuesta directa, sino que necesitan de ciertas consideraciones, sin las cuales no sería posible explicarlos. El fenómeno de polarización que es tan importante y del cual se hacen infinidad de usos, exige que las vibraciones se efectúen en planos perpendiculares a la dirección del rayo luminoso. Unos y otros fenómenos están tan íntimamente relacionados, que la polarización se obtiene por medio de la reflexión como lo demostró Malus; luego Brewster observó que la máxima polarización se tiene cuando $\tan i = n$ siendo i el ángulo de incidencia y n el índice de refracción de la substancia reflejante.

Ya que la difracción demuestra que la luz se propaga en línea recta cuando la abertura es grande en comparación con la longitud de onda, se deduce que las leyes obtenidas por la óptica geométrica satisfacen esa condición. Es así que las leyes de refracción y reflexión se obtienen del teorema de Fermat que en cierta forma ve al fenómeno luz como corpuscular.

Establece ese teorema que cuando la luz pasa de un medio a otro diferente, el camino que sigue es aquel donde la suma de los tiempos es mínima. Esta concepción de Fermat está basada en el principio de Hamilton o principio del trabajo mínimo.



V_a = velocidad de propagación en el medio A

V_b = velocidad de propagación en el medio B

a = constante
 b = constante

} distancias

d = constante (distancia entre las proyecciones de los puntos A y B sobre OM).

OM = traza del plano que separa los medios

MN = traza del plano normal al que separa los medios

i = ángulo de incidencia

r = ángulo de refracción

Experimentalmente se ha observado que la línea que une A con B no es recta. Al pasar la luz de A a B se necesita que una fuerza constante esté produciendo energía, la necesaria para hacer vibrar el eter luminoso.

El espacio que recorre la vibración es:

Espacio total = $V_a t_a + V_b t_b$ en donde t_a y t_b son los tiempos necesarios para que con las respectivas velocidades recorra la vibración cada uno de los medios. Se deduce ya que las velocidades son constantes, lo único que puede aumentar o disminuir es el tiempo, luego la suma de $t_a + t_b$ debe ser un mínimo, para que a su vez la energía cedida sea mínima.

Por el teorema de Pitágoras se tiene:

$$a^2 + x^2 = (v_a t_a)^2 \quad b^2 + (d-x)^2 = (v_b t_b)^2$$

desrojando los tiempos y sumándolos se tiene $\sqrt{\frac{a^2 + x^2}{v_a^2}} + \sqrt{\frac{b^2 + (d-x)^2}{v_b^2}} = t_a + t_b$

Para $t_a + t_b = \text{mínimo}$ es necesario que $\frac{d(t_a + t_b)}{dx} = 0$

$$\frac{1}{v_a} \frac{2x}{2\sqrt{a^2+x^2}} + \frac{1}{v_b} \frac{2(d-x)(-1)}{2\sqrt{b^2+(d-x)^2}} = 0 \quad \text{como} \quad \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}} = \text{seni} \quad \frac{d-x}{\sqrt{d^2+(d-x)^2}} = \text{senr}$$

en consecuencia $\frac{\text{seni}}{v_a} - \frac{\text{senr}}{v_b} = 0 \therefore \frac{\text{seni}}{\text{senr}} = \frac{v_a}{v_b} = n$ índice de refracción.

En el caso de la reflexión $n = 1 \therefore \text{seni} = \text{senr} \cdot \frac{v_a}{v_b} = n$

esta expresión indica que el índice de refracción es una relación entre las velocidades de ambos medios. Ahora como no puede haber valores de senos mayores de uno, limita a la fórmula obtenida y de esta manera se conoce el ángulo límite.

Para $i = 90$ $\frac{1}{\text{senr}} = n \quad \text{senr} = \frac{1}{n} = \frac{v_b}{v_a} \dots\dots (a)$ y para que -

la ecuación (a) sea real es indispensable que $v_b < v_a$ y para $v_b > v_a$ habrá reflexión total. Esta ecuación que responde absolutamente a la refracción y a la reflexión no es absolutamente general, por que no satisface totalmente el fenómeno de dispersión. Con el experimento de Foucault, que demuestra la menor velocidad de propagación de la luz en el agua que en el aire, se deduce que menores velocidades se obtiene a mayor densidad óptica.

CAPITULO III

RADIACION DE LA ENERGIA.

En el fenómeno de radiación es donde se han encontrado serias objeciones a la actual teoría ondulatoria y en cierta forma se ha vuelto a la corpuscular. La teoría del quantum tuvo su nacimiento precisamente por las dificultades que existen para valorizar la variación de la energía. Plank, que es el iniciador de esta teoría, expone que la radiación tiene lugar en pequeños conjuntos o quanta de energía, pero aún en esta teoría aparecen características del movimiento ondulatorio.

Cuando se dedujeron leyes de radiación basadas en los principios de la mecánica newtoniana y de la electrodinámica, se encontraron grandes dificultades. Si bien la superficie del radiador influye notablemente, se ha logrado homogenizar las experiencias trabajando con lo que se llama cuerpo oscuro o negro, que se caracteriza por absorber todas las ondas electromagnéticas. Las ecuaciones así encontradas son varias y a continuación se citan dos sin deducción.

Ley de radiación de Wien:

$$E_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

donde E_{λ} es la intensidad de radiación para la longitud de onda λ , C_1 y C_2 son constantes y T es la temperatura absoluta. Esta ley es válida para longitudes de ondas cortas.

Ley de radiación de Rayleigh:

$$E_{\lambda} = \frac{C_1 T}{C_2 \lambda^4}$$

donde c_1 y c_2 son constantes, λ longitud de onda y T temperatura absoluta. Esta ley es válida para longitudes de onda grandes.

Una nueva teoría, científicamente revolucionaria, la presentó Max Plank en el año de 1900 y la derivó haciendo ciertas consideraciones sorprendentes. De acuerdo con él, se tiene que el intercambio de energía en los procesos de emisión y absorción es en forma de pequeños haces de energía $h\nu$, llamado quantum, en donde h es la constante universal de Plank y ν la frecuencia del movimiento ondulatorio que produce la radiación

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{seg}$$

La fórmula que él derivó de sus consideraciones es:

$$E_{\lambda} = \frac{hc^3}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T} + 1}}$$

donde

c = velocidad de la luz
 T = Temperatura absoluta

K = constante de Boltzman = $1.37 \times 10^{-16} \text{ erg}$

R = constante absoluta de los gases.
 N = número de Avogadro.

La fórmula de Plank ha dado los mejores resultados por su concordancia con lo obtenido experimentalmente. Mediante ciertas consideraciones se llega a las fórmulas de Wien y Rayleigh, lo cual demuestra que es una fórmula mucho más general. La discusión de las leyes de radiación son objeto de consideraciones muy amplias y requiere un estudio particular.

Para deducir su ecuación de radiación, Plank se apartó de la clásica teoría de mecánica newtoniana y dió origen a lo que se llama actualmente mecánica ondulatoria, que ha sido desarrollada por Louis de Broglie, Schrödinger y Heisenberg. Por un método diferente, Heisenberg llegó a la mecánica cuántica que es análoga a la ondulatoria. La mecánica ondulatoria tiene la misma relación a la mecánica newtoniana que la óptica ondulatoria a la óptica geométrica, se puede decir que la mecánica newtoniana y la óptica geométrica son límites inferiores de las teorías respectivas.

La mecánica ondulatoria acepta la equivalencia entre masa y energía. Estipula también esta teoría que los cuanta deben mantener sus características a lo largo de su trayectoria, lo cual está de acuerdo con el fenómeno foto-eléctrico.

La causa física de la radiación en casi todas las teorías es la vibración del electrón, (que es la partícula negativa, cuya masa en reposo es la $\frac{1}{1836}$ parte de la masa del protón,) el cual se admite que hace vibrar al éter que es el medio trasmisor del movimiento.

Por esta consideración anterior, me permito poner a la consideración del jurado el concepto siguiente:

El electrón debe tener mayor cantidad de energía cinética que el protón.

Si se considera la masa del protón M y la del electrón m , se tiene por la ley de la conservación del momentum, que al romperse un estado de equilibrio (1) en el átomo, el producto $M v$ debe ser igual a $m V$ donde v es la velocidad de la masa del protón y V la del electrón. Como la masa es mayor en el protón, su velocidad será menor que la del elec-

trón.

Matemáticamente $Mv = mV \dots\dots (1)$

Cuanto se separadamente la energía cinética de cada uno se tiene:

$$E_{k \text{ prot.}} = \frac{Mv^2}{2} \quad (2) \quad E_{k \text{ elec.}} = \frac{mV^2}{2} \quad \dots (3)$$

De la ecuación (1) se despeja el valor de V :

$$v = \frac{Mv}{m} \quad \text{que substituído en la (3) da:}$$

$$E_{k \text{ elec.}} = \frac{Mv}{2} \cdot \frac{v}{m} M \quad (4)$$

Ahora dividiendo (4) entre la (2)

$$\frac{E_{k \text{ elec.}}}{E_{k \text{ prot.}}} = \frac{M}{m} = 1846$$

Luego la mayor energía cinética la tiene el electrón a pesar de su pequeña masa.

(1) Un estado de equilibrio queda roto cuando un electrón pasa de un nivel o capa de energía a otro de acuerdo con la condición de frecuencia de Bohr $\Delta r = W_n - W_k$

donde W_n y W_k

son los valores de la energía correspondientes a los niveles o capas n y k .

De la radiación de energía visible, la luz, es de lo que se trata en este trabajo; van a considerarse los métodos que se tienen para analizarla.

Se dice que un sólido en incandescencia da luz blanca; ésta desde el punto de vista de la teoría ondulatoria, no -

es un movimiento vibratorio simple, sino que es un conjunto - de vibraciones que dan a la luz emitida las características - que llamamos luz blanca. Cuando un haz atraviesa un prisma, - se descompone en sus componentes. Interpretando los hechos - de acuerdo con Fourier, el prisma actúa como analizador o se- parador de los diferentes movimientos ondulatorios armónicos, que constituyen la luz blanca; la gama de colores así obteni- da, es lo que se llama espectro.

Cada uno de los diferentes colores que la forma, son por tanto los diferentes armónicos de que está compuesta la luz - blanca. Las diferentes longitudes de onda se miden por medio del interferómetro, que está basado en la interferencia lumi- nosa y se encuentra que la luz roja tiene mayor longitud de - onda que la luz violeta. La luz de color rojo, sin embargo, - no está formada por luz de una sola longitud de onda, sino - por una serie de lo que podríamos llamar quizá, "luces rojas". Lo mismo pasa con cada uno de los otros colores.

También se pueden obtener espectros con las llamadas re- jillas de difracción, cuya descripción puede verse en un tra- tado de física (Light Students. Edser) y además de que el sus- tante no tuvo oportunidad de usarlas, solamente al tratar algunos puntos, se hará el comentario de las ventajas sobre - los espectros producidos con prismas.

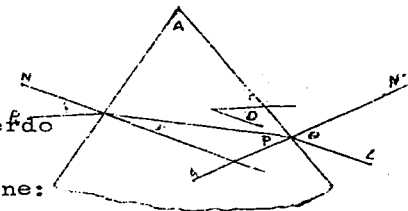
Ya que el prisma es fundamental en el análisis de la luz, se tratará de la marcha de la luz a través de él y de sus pro- piedades. Considerando la fig. (1)

al pasar el rayo R L
sufre refracciones de acuerdo
con la ley $\frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} = n$

En la fig. (1) se tiene:

A = ángulo del prisma

D = ángulo que forman el rayo incidente con el emergente



(ángulo de desviación del prisma).

i = ángulo de incidencia.

r = ángulo de primera refracción.

p = ángulo de segunda refracción.

θ = ángulo de emergencia.

n = índice de refracción del prisma con respecto al aire.

De acuerdo con la ley de la refracción se tiene:

$\frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} = n = \frac{\text{sen } \theta}{\text{sen } p}$. Con esta fórmula se puede trazar la trayectoria del rayo luminoso. Experimentalmente se ha visto que hay una relación, entre i y θ para lo cual la desviación D es mínima. A continuación doy una solución analítica del problema.

La desviación vale: $D = i - r + \theta - p$ (1) ya que --
 $A = r - p$ (2) $D = i - \theta$ A. Ahora $\frac{\text{sen } \theta}{n} = \frac{\text{sen } (A-r)}{n}$ $\frac{\text{sen } \theta}{n} = \frac{\text{sen } (A-r)}{n}$
 $(\text{sen } A \cos r - \text{sen } r \cos A) = n (\text{sen } A \sqrt{1 - \frac{(\text{sen } i)^2}{n^2}} - \frac{\text{sen } i \cos A}{n})$

como $\sqrt{1 - \frac{\text{sen } i^2}{n^2}} = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \text{sen } i^2}$ $\therefore \text{sen } \theta = \text{sen } A \sqrt{n^2 - \text{sen } i^2}$

$-\text{sen } i \cos A \therefore \theta = \text{arc sen } \left[\frac{\text{sen } (A-r)}{n} \right]$ para que D sea mínimo
 mo $\frac{d(D)}{di} = 0 \therefore \frac{dD}{di} = \frac{d(i)}{di} + \frac{d(\theta)}{di} - \frac{d(A)}{di}$ y como $\frac{d(\text{arc sen } V)}{di}$

$= \frac{d(v)}{di} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-v^2}}$ donde $V = \frac{\text{sen } (A-r)}{n}$
 $\therefore \frac{d(D)}{di} = 1 + \frac{\text{sen } A \text{ sen } i \cos i - \cos i \cos A}{n \cos r \cos \theta}$

$\frac{\cos \theta}{\cos i} = \frac{\text{sen } A \text{ sen } i}{n \cos r} + \cos A = \frac{\cos(A-r)}{\cos r} \therefore \frac{\cos \theta}{\cos i} = \frac{\cos p}{\cos r}$ como --

se tiene $1 - \text{sen } i^2 = \cos^2 i$

$\text{sen } i^2 (1 - \frac{1}{n^2}) = \text{sen } i^2 (1 - \frac{1}{n^2}) \therefore i = \theta$

condición para desviación mínima y el valor de la desviación es $D = 2i - A$. Siempre que p no rebase el valor del ángulo límite. Si $A = 0$ de la ecuación (2) se tiene

$$r = p \quad \text{y} \quad \theta = i \quad \text{substituyendo en la (1) } D = 0$$

Entonces para caras paralelas la desviación es cero.

Del hecho de que un prisma desvíe un color más que otro, se deduce que las velocidades de propagación de un color y otro sean diferentes en el prisma, correspondiendo la mayor desviación a la menor longitud de onda y menor velocidad, de acuerdo con el concepto

$$\frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} = \frac{V_a}{V}$$

deducido del principio de Fermat. Se tienen amplias evidencias que los diferentes colores se propagan a la misma velocidad en el vacío y como el éter quedara alterado homogéneamente por el prisma, el cambio de velocidades como se dice arriba, se deberá a las diferentes frecuencias o longitudes de onda de los colores. Como consecuencia la ecuación de la desviación mínima, variará con el color considerado.

La desviación es un problema de gran importancia; por esto se ha estudiado el cambio de índice de refracción con el cambio de longitud de onda. Se han obtenido algunas fórmulas basadas en diferentes teorías. De estas, la teoría de dispersión de Seilmeier, también llamada de Ketteler Helmholtz ha sido deducida basándose en consideraciones de carácter mecánico, la cual se verifica con bastante exactitud. Maxwell dedujo de su teoría una fórmula análoga a la anterior, en concordancia con lo experimentalmente obtenido. Sin presentar la deducción, la fórmula es

$$n^2 = 1 + \frac{A \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \quad \text{donde:}$$

n = índice de refracción para

A = constante. que corresponde a la velocidad de propagación.

λ_1 = longitud de onda que corresponde a la velocidad de propagación, en el vacío.

Si la relación $\frac{\lambda}{\lambda_1}$ es pequeña se llega a la fórmula de dispersión de Cauchy, que fué encontrada experimentalmente.

$$\text{De la fórmula } n^2 = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda_1^2 - \lambda^2} = 1 + A_1 \left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_1^2}\right)^{-1}$$

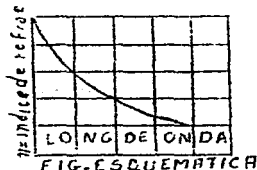
desarrollando y despreciando potencias superiores al cuadrado

$$\text{de } \frac{\lambda}{\lambda_1} \text{ se tiene: } n^2 = 1 + A_1 \left(1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_1^2}\right) = 1 + A_1 + A_1 \frac{\lambda^2}{\lambda_1^2}$$

$$\text{.si } 1 + A_1 = A, \quad B = A_1 \lambda_1^2 \quad n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

que es semejante la fórmula de Cauchy, donde A y B son constantes para un medio dado.

Si en una gráfica,



se llevan las variaciones del índice de refracción en las ordenadas y la longitud de onda en las abscisas se obtiene la figura adjunta, la cual está representada con gran aproximación por la fórmula de Cauchy.

Para obtener la variación del índice de refracción con la variación de la longitud de onda, se diferencia la fórmula de Cauchy $\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{2B}{\lambda^3}$. Este valor es la pendiente en

cualquier punto de la curva y es lo que se llama medida de la dispersión del medio considerado, que es mayor en la región de menor longitud de onda.

Cuando se trata de la dispersión de un instrumento, la palabra dispersión significa la separación de dos longitudes de onda (o rayas coloridas) producidas por el instrumento y se mide

por la magnitud $\frac{d\theta}{d\lambda}$. Si $\theta_1 =$ desviación de λ_1 ,
 $\theta_2 =$ " " λ_2

la cantidad $\frac{\theta_2 - \theta_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$ es una medida de la dispersión

media en la región λ_1 a λ_2 siempre que estén relativamente cerca. Esta magnitud varía con el ángulo del prisma y la substancia de que está hecho. Se acostumbra valorizarlo en; radianes por centímetro, grados por centímetro o radianes por angstrom, cuando se toma en cuenta la distancia focal de la lente, ya que la dispersión es un valor angular exclusivamente.

La dispersión irracional de un prisma se refiere a que -- los incrementos en distancia no son proporcionales a los incrementos de longitudes de onda. En los espectros producidos por las rejillas de difracción no se tiene ese inconveniente y por eso se ha llamado, espectro normal, al de estos aparatos.

Diversos tipo de espectros:-

Para producir los espectros se pueden emplear diversos -- sistemas de excitación. Los siguientes son los principales: --

Sólido incandescente: cualquier substancia sólida si es suficientemente calentada produce en determinadas condiciones un espectro continuo. Un filamento metálico es un ejemplo.

Quemador de gas:- introduciendo ciertas substancias en -- la flama de un mechero Bunsen que sea incolora, se obtienen -- los espectros de flama que dan líneas características.

De arco:- entre dos carbones se volatiliza la substancia o mejor, para evitar las rayas del carbón entre electrodos de esta misma; y producen rayas características, que dependen del estado de la substancia colocada. Se usan amperages elevados y deferencias de potencial inferiores a 100 volts.

De chispa:- la chispa se produce por medio de grandes - voltajes que son de varios miles y muy pequeño amperage.

Tubos de vacío:- conteniendo gases a baja presión (1 mm) y alto amperage. De rayas características.

Descarga sin electrodos:- en un tubo dentro del cual se encuentran vapores a bajas presiones, se coloca en el núcleo de un carrete, sujeto a corrientes de alta frecuencia.

Hay dos tipos de espectros obtenidos por los métodos anteriores y son los de emisión y los de absorción.

Espectros de emisión:- en estos se considera la luz emitida por el foco luminoso. Hay dos clases, los continuos y los discontinuos.. Los continuos producen en condiciones especiales espectros sin rayas. Los discontinuos pueden ser de línea y de banda. De línea cuando producen, rayas muy delgadas. De banda son una serie de rayas muy juntas que con buenos aparatos suelen verse sus componentes.

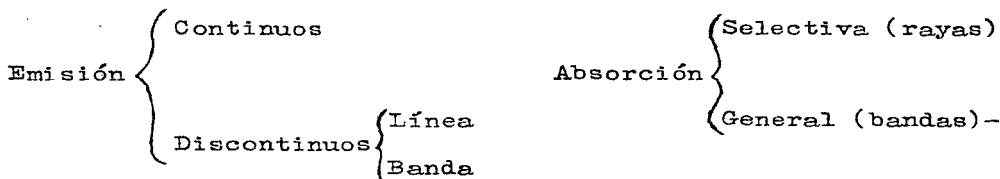
Hay que hacer notar que una misma substancia según el grado de excitación y la agrupación química produce espectros con rayas diferentes. Como regla general los compuestos químicos dan espectros de banda y las substancias simples dan espectros de rayas. Esto ha conducido a la suposición de que los espectros de línea son debidos a elementos en estado atómico, mientras que los de banda son debidos a elementos o sus componentes en estado molecular.

Espectros de absorción:- Si entre la rendija de un espectroscopio y un cuerpo que emita un espectro continuo se interponen substancias que no sean opacas o soluciones, se encuentra que ciertas longitudes de onda desaparecen produciendo lo que se ha llamado rayas espectrales de absorción.

Un vidrio rojo absorbe todo el color rojo y se dice que es un espectro de bandas de absorción ó de absorción general.

Algunas substancias químicas en soluciones diluidas absorben ciertas rayas características, por lo cual se dice --

que se tiene un espectro de absorción selectiva. El diagrama siguiente deja ver de una manera clara todo lo anterior.



En la producción de espectros de emisión Pringsheim encontró que calentando carbonato de sodio en un gas neutro, tal como el nitrógeno, no se producían las características líneas D del sodio. Repitiendo el experimento a las mismas alturas temperaturas pero en atmósfera de hidrógeno se presentaron inmediatamente las líneas antes citadas. De este experimento se llega a la conclusión de que cambios químicos ocurren en la substancia radiadora.

El espectro que produce el sol es discontinuo, presentando rayas de absorción que se han llamado de Fraunhofer, en honor del físico alemán que los descubrió y midió su longitud de onda por medio de una rejilla de difracción.

Si con el mismo aparato que se obtuvo el espectro solar se toman los rayos de emisión de algunas substancias, se encuentra que coinciden con las rayas de Fraunhofer. Esto permitió aclarar la composición del sol mediante la aplicación de la Ley de Kirchhoff, que dice: una substancia que emita ondas de períodos definidos cuando es calentada, absorberá selectivamente ondas del mismo período cuando se enfríe. En este caso el sol emite espectro continuo, pero las substancias volatilizadas que se enfrían relativamente, absorben longitudes de onda, de acuerdo con la ley de Kirchhoff.

Una substancia que emite vapores produce auto inversión porque los vapores se condensan, presentándose la raya característica negra en el centro y los lados luminosos.

CAPITULO IV

Rayas Espectrales.-

Por lo que se ha tratado en el curso de este trabajo, se entiende que la causa física de las rayas o líneas espectrales, son la consecuencia de los cambios de electrones, al pasar de un nivel energético a otro, dentro del átomo y produciendo en el eter luminoso vibraciones periódicas definidas y características de cada elemento. La profundización del tema conduce -- al conocimiento de la estructura del átomo de la substancia radiadora. Este aspecto del fenómeno, no le es fundamental al químico industrial, el cual necesita en realidad la interpretación física del fenómeno y sus propiedades y no las causas íntimas que lo originan.

La interpretación física del fenómeno como consecuencia, -- es que las rayas espectrales son longitudes de onda que caracterizan al cuerpo radiador independientemente de los otros fenómenos que pasen dentro de el mismo. Un cuerpo emitirá las mismas longitudes de onda, cuando se verifique la excitación en iguales condiciones, las cuales quedaron aclaradas en los temas de los diferentes tipos de espectros. Cuando se habla de sucesión periódica de ciertas líneas en el espectro de un elemento dado, que son las llamadas series de Balmer, Paschen, -- Lyman, etc., el aspecto teórico, aclara que esas longitudes de onda son producidas por el paso de electrones de un nivel energético del átomo a otro, regidos por la condición cuantista y representables por ecuaciones. Si lo anterior es exacto o no, el hecho real es que las series de líneas de un elemento están caracterizadas por que son diferentes longitudes de onda, que se pueden medir. Luego el químico industrial, repito, no es necesario que conozca estas teorías, pero en cambio es absolutamente indispensable conocer sus longitudes de onda para poder caracterizar a un elemento, por la serie de líneas que presenta en diferentes partes del espectro. El sabio sueco -- -- Angström, fué quien de una manera racional midió las longitudes de onda de los elementos.

La unidad de medida establecida por él es 10^{-10} m o 10^{-8} cm. y actualmente se le dá el nombre de angstrom a la unidad de me

dida, de las longitudes de onda luminosa. La medida ha sido ligeramente modificada por adelantos en la química espectral.--

Se define actualmente como la $\frac{1}{6438.4696}$ de la longitud de onda de la raya roja del espectro del cadmio en aire húmedo a 15°C y 760 m.m. Esta definición varía muy poco

con la definición de 10^{-10} m. por lo que para usos prácticos no hay diferencia y sólo al hacerla notar se habla de angstrom internacional, reconocida por el símbolo \AA . El trabajo de Michelson da idea de la exactitud de estas medidas, ya que el metro patrón de París fué medido, haciendo uso del interferómetro, dando su valor de longitud en 15531641 \AA con un error de 1 en 10 millones.

En distintas partes del espectro no es conveniente usar una unidad tan pequeña. La siguiente tabla expresa la relación entre las unidades más usadas.

Nombre de la unidad	Símbolo	Valor en cm.
Micron	μ	10^{-4}
Millimicron	$m\mu$ ó $m\mu$	10^{-7}
Angstrom	\AA	10^{-8}

Cuando la cantidad de un elemento es puesto a la acción del arco eléctrico para producir su espectro característico, sucede que a medida que se disminuye la cantidad de substancia, el número de líneas disminuye, hasta quedar solamente algunas persistentes que De Gramont llamó "raies ultimes" y son de gran utilidad en los análisis químico espectrales.

Para efectuar un análisis cualitativo donde haya necesidad de diferentes longitudes de onda de un elemento, es necesario consultar tablas especiales. El que escribe consultó los que tiene el libro Chemical Spectroscopy W. Brode 1939.

Se presenta el caso de que dos o varios elementos tengan

una o varias (no todos) longitudes de sus series respectivas iguales. Desde el punto de vista de Mendelejeff, como todos los elementos son de igual base, diferenciándose por el número y distribución de los electrones en el átomo, el caso quedaría explicado, y en cierta forma verificada su teoría.

A su vez una raya espectral puede estar formada de una o varias longitudes de onda muy juntas, como ejemplo las rayas del sodio, que requieren aparatos de gran poder resolutivo. Para apreciar el fundamento de un espectroscopio que se utiliza para observar las rayas espectrales, es necesario conocer algunos conceptos de óptica.

Los conceptos se verifican para una rejilla de difracción y después asimilados a los prismas.

Se demuestra que el poder de un telescopio para separar dos objetos distantes y muy juntos depende de la abertura del objetivo siendo $\theta = 1.22 \frac{\lambda}{a}$ para el caso de un agujero circular de diámetro a y θ la separación angular de los objetos. También es necesario conocer el poder resolutivo para separar dos longitudes de onda que están muy próximas.

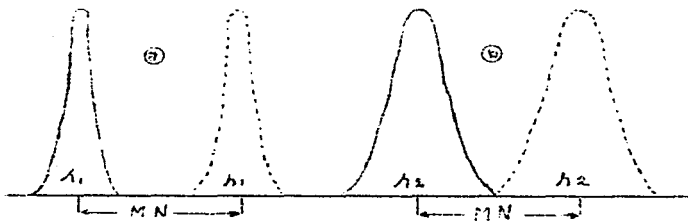


DIAGRAMA.

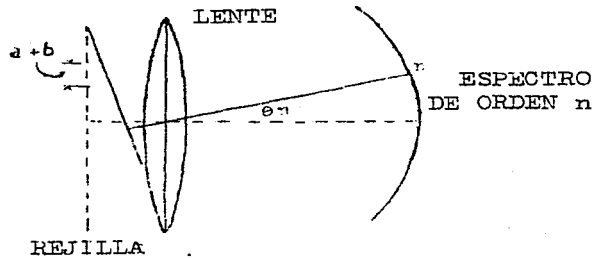


FIGURA N^o 1.

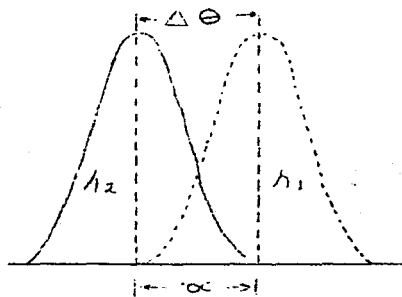


FIGURA N^o 2.

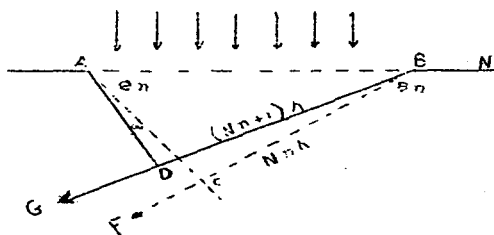


FIGURA N^o 3

De la fig. (1) se deduce la siguiente ecuación:

$$(a + b) \text{ Sen } \theta_n = n \lambda \quad (1) \quad \text{donde}$$

$(a + b)$ = longitud de un elemento de la rejilla

n = número de orden del espectro producido

θ_n = ángulo correspondiente al espectro de orden.

λ = longitud de onda.

Como la dispersión se mide por $\frac{d\theta}{d\lambda}$ se diferencia

$$(1) \quad \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{(a + b) \cos \theta_n}$$

por lo cual la dispersión crece con el orden del espectro e inversamente con el ancho del elemento de la rejilla.

La dispersión no debe ser confundida con el poder resolutivo que se refiere a lo junto que estén dos rayas espectrales y aún puedan ser separadas. El diagrama del libro (Physical Optics) aclara lo anterior. En el λ_1 y λ_2 son dos rayas espectrales las cuales tienen la misma dispersión o separación MN en (a) y (b) pero mayor poder resolutivo de (a).

Poder resolutivo.— Las imágenes de dos rayas espectrales no pueden ser distinguidas como dos, cuando el centro de una cae dentro de la orilla de cero intensidad de la otra. En la fig. (2) $\Delta \theta$ siendo dada por la ecuación (2) y α siendo la mitad del ancho de la imagen de la longitud de onda. Cuando $\Delta \theta = \alpha$ el límite de resolución ha sido alcanzado.

De acuerdo con el fenómeno de difracción por una sola rendija rectangular, habrá obscuridad cuando la diferencia entre los rayos extremos de la rendija sea $n \lambda$, siendo n un número entero.

Considerando la fig. (3) que es una rejilla de difracción a la cual le llegan perpendiculares, se tienen los siguientes factores:

N = número de elementos $(a + b)$ de la rejilla.

$(a + b)$ = elemento de la rejilla.

θ_n = ángulo de difracción de orden n

n = número de orden

α = incremento del ángulo de difracción, para el cual está el mínimo siguiente:

\overline{BF} = dirección del máximo.

\overline{BG} = dirección del mínimo.

$\overline{BC} = Nn \lambda$ siendo nN un número entero.

$\overline{BD} = (Nn + 1) \lambda$ siendo nN un número entero.

Si los N elementos se consideran como una sola rendija se tiene que cuando $\overline{BC} = Nn \lambda$ habrá máximo de eliminación y para $\overline{BD} = (Nn + 1) \lambda$ habrá mínimo de iluminación.

De acuerdo con lo anterior se tiene:

$$N(a + b) \sin \theta_n = n \lambda \quad \dots (3) \quad N(a + b) \sin(\theta_n + \alpha)$$

$$= (Nn + 1) \lambda \quad \dots (4)$$

desarrollando la (4) y teniendo en cuenta que α es generalmente muy pequeño $\sin \theta_n + \alpha \cos \theta_n = \frac{(Nn + 1) \lambda}{N(a + b)}$

$$\alpha = \frac{\lambda}{(a + b) N \cos \theta_n} \quad \dots (5) \quad \text{y como el límite es cuando}$$

$\Delta \theta = \alpha$ sacando $\Delta \theta$ de la (2) e igualando a la (5)

$$\frac{\lambda}{(a + b) N \cos \theta_n} = \frac{n d \lambda}{(a + b) \cos \theta_n} \quad \dots \frac{\lambda}{d \lambda} = n N. \quad \dots (6)$$

En la (6) se llama $\frac{\lambda}{d\lambda}$ poder resolutivo de la rejilla - de difracción de N elementos y orden n. Entonces para que dos longitudes de onda λ y $\lambda + d\lambda$ puedan ser separadas, la diferencia de su ángulo de difracción debe ser mayor de α .

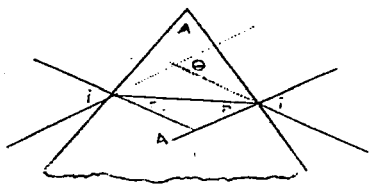
En un prisma dado la dispersión se calcula así:

En cualquier aparato la dispersión vale $\frac{d\theta}{d\lambda}$ y puede ser transformada en $\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$ (7). El término $\frac{d\theta}{dn}$

es la variación de la desviación con la variación del índice de refracción y para un prisma equilátero (60°) e índice de refracción n puesto en la posición de desviación mínima se tiene:

$$\theta = 2i - A \quad \text{sen } i = n \text{ sen } r = n \text{ sen } \frac{A}{2}$$

$$A = 2v \quad i = \text{arc sen}(n \text{ sen } \frac{A}{2})$$



$$\frac{d\theta}{dn} = 2 n \text{ sen } \frac{A}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - n^2 \text{sen}^2 \frac{A}{2}}}$$

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{n^2}{4}}} \dots\dots (8)$$

El término $\frac{dn}{d\lambda}$ es la variación del índice de refracción con la variación de la longitud de onda. Su valor generalmente se obtiene de la fórmula de Hartmann (análoga a la de Cauchy) que es: $n = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0}$ que por diferenciación dá -

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^2} \dots\dots\dots (9)$$

Substituyendo en (7) los valores encontrados en (8) y (9) --

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{n^2}{4}}} \cdot \frac{-c}{(\lambda - \lambda_0)^2} \cdot \text{Conociendo tres valo--}$$

res de $c, \lambda, \lambda_0, \lambda_0$ para tres puntos conocidos se tiene el valor de $\frac{d\theta}{d\lambda}$ para el prisma considerado.

El poder resolutivo de un prisma es $t \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda} \right) = \frac{h}{d\lambda}$

donde t es la base del prisma. Se puede interpretar suponiendo que los cristales de las sustancias de que está compuesto el vidrio del prisma, actúan como una rejilla de difracción, la cual el número de elementos es proporcional a t ; $\frac{dn}{d\lambda}$ en el prisma que es la variación de n al variar λ o inversamente, lo cual implica una redistribución del espectro, que equivale al número de orden de una rejilla.

Para una prisma de Amici se complican las demostraciones matemáticas por lo cual se omiten. Además las casas constructoras de estos aparatos especifican esas constantes.

CAPITULO V

Fundamento del espectroscopio.

Esta basado en un dispositivo que disperse la luz emitida por un foco luminoso de acuerdo con su longitud de onda o frecuencia y así saber los elementos radiadores desde el punto de vista químico. Pueden ser de dos tipo 1) de rejilla de difracción 2) de prismas. Se tratarán exclusivamente los últimos. La fig. (1)



FIGURA Nº 1.

representa uno de prisma. Las diferentes partes de que cons-

- | | | | | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|------------|
| 1 - rendija | } | colimador | 4 - lente acromática | Telescopio |
| 2 - lente acromática | | | 5 - plano focal de la lente. | |
| 3 - Prisma | 6 - lentes pieza | | | |
| | 7 - lente ocular | | | |
| | 8 - escala de longitudes de onda. | | | |

Cada una de ellas funciona como sigue:

1.- Rendija: Como el espectro en cualquiera de sus formas es una imagen de la rendija, es fundamental que sea esto lo mas perfecta posible y es considerada el foco emisor, aunque esté realmente se encuentre retirado de ella. Cualquier raspadura, polvo o melladura dejan sentir su efecto en los espectrogramas. Su material de construcción debe ser resistente a los ácidos y a las altas temperaturas.

Su función física no es perfectamente definida "Debido a que no fué usada por Newton en condiciones apropiadas, no logró encontrar las rayas que mas tarde descubrieran Wallaston y Fraunhofer". (Brode).

Consideraciones de óptica determinan que para la llamada rendija normal, la diferencia máxima entre un lado de la rendija con uno y otro lado de la lente colimadora sea $\frac{\lambda}{2}$. Si se multiplica por $\frac{f\lambda}{4D}$ se obtiene el ancho en $\frac{\lambda}{8}$ milímetros, siendo f en m. m. la distancia focal de la lente y D , su diámetro efectivo.

Del ancho de la rendija depende la pureza (poder resolutivo-- práctico) y la intensidad. Finalmente debe la rendija reunir las siguientes condiciones:

- 1) los bordes deben ser siempre paralelos.
- 1) los bordes deben ser siempre derechos y finos.
- 3) deben ser perpendiculares al plano que determina la base del prisma.
- 4) de preferencia debe abrirse y cerrarse a partir de un plano fijo equidistante de ambos lados.

2.- Lente cromática: En el foco de esta lente está la rendija del aparato, para que los rayos que lleguen al prisma sean paralelos. Dos clases de vidrio la componen para evitar un poco la aberración cromática, ya que la luz blanca tantos focos como colores tiene el espectro.

Colimador: El conjunto de rendija y lente acromática - es lo que se llama colimador, que envía rayos paralelos al prisma.

3.- Prisma: Los hay de base equilátera (60°) y de diversos materiales refringentes para producir la mayor ($\frac{d\theta}{dh}$) dispersión. Cuando es de visión directa es un prisma de Amici fig. (2)

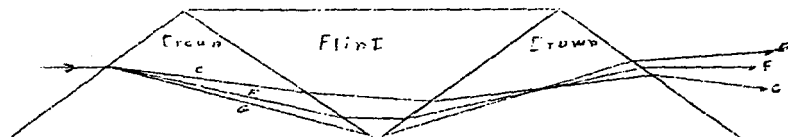


FIGURA Nº 2.

que son construídos de tal manera que la raya F del hidrógeno no se desvíe.

Los espectroscopios o espectrografos son mas eficientes-

cuando está el prisma en posición de desviación mínima.

4.- Lente acromática. Está fabricada de tal manera, que llevan a un plano perpendicular al eje del aparato las líneas C y F del hidrógeno y la D del sodio. Como no es absoluta la corrección, en los buenos aparatos se curva la placa ligeramente según la curva de dispersión del prisma de que se trate. Este prisma puede ser movido para sufrir los ajustes correspondientes.

5.- Plano focal de la lente. Es el plano perpendicular al eje del aparato y en el se colocan los hilos reticulares. En este plano se colocan las placas fotográficas ligeramente inclinadas, para corregir el defecto cromático.

6 y 7.- Lentes de una pieza ocular que amplifica el espectro obtenido en el plano focal de la lente (4).

Telescopio, es el conjunto de piezas 4,5,6,7. Este conjunto gira alrededor del punto K en el centro del prisma.

8.- Escala de longitudes de onda. Diversos dispositivos que aprovechan la reflexión sirven para colocar la escala en el plano focal de la lente (4) Están generalmente divididas en $n u$.

En otros casos se tiene un índice interior y un mecanismo exterior que da el valor de la raya que se encuentre en frente del índice mencionado.

De las demostraciones en el capítulo anterior se pueden determinar las características de un espectroscopio o espectrografo, siendo dos las principales: 1) La dispersión que produce y 2) su poder resolutivo.

La longitud del espectro se puede aumentar con grandes distancias focales, pero no se alterará un lo mas mínimo la dispersión, y el poder resolutivo, que son función de las constantes del prisma. Cuando la distancia focal es tomada en cuenta, se habla de la separación de dos rayos en unida-

des lineales de medida o dicho de otra manera el número de -
angstrons correspondientes a un milímetro de espectro.

- - -

CAP. VI. - APLICACIONES AL ANALISIS QUIMICO.

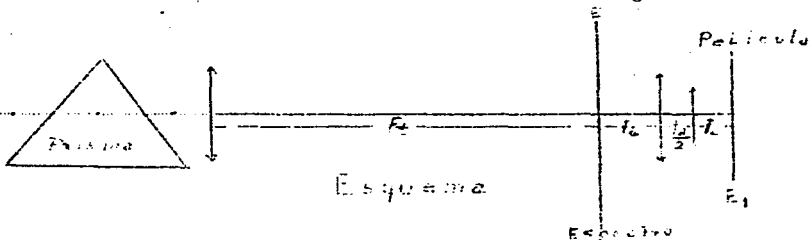
Los fenómenos luminosos que se han tratado en la parte teórica tienen una aplicación directa en el análisis químico. Son de gran utilidad principalmente en los análisis especializados, donde el número de elementos por investigar no es muy grande, - como en los aceros, aleaciones etc. La parte experimental requiere dos funciones principales: 1a. la óptica, como medio de observación; 2a. la fotografía como medio registrador de los fenómenos ópticos.

Los aparatos espectrográficos no son comunes en nuestro medio y solo existen en algunas instituciones nacionales. Por lo general su medio dispersor es de prismas de distintos tipos, por las ventajas que presentan cada uno de ellos.

La transformación de un espectroscopio en espectrógrafo, - requiere ciertos cambios en el sistema óptico del instrumento. A continuación doy los cambios y adaptaciones necesarias para fotografiar el espectro con una cámara Leica de 50 mm. de distancia focal.

El espectroscopio que originalmente tenía en el telescopio una lente de 250 mm. de distancia focal, la cambié por una de 500 mm. (*ft*) obteniéndose un espectro de 53 mm. de longitud en un plano perpendicular al eje óptico del aparato. Esta última lente no tiene correcciones por lo tanto tiene tantos focos como colores tiene la gama espectral.

Para poder fotografiar el espectro obtenido es necesario interponer una lente adicional enfrente del objetivo de la cámara.



Siendo el tamaño de la película fotográfica 36 mm. y el espectro de 53 mm. la lente adicional se calcula como así:

Poniendo el espectro en el foco de la lente f_a (ver esquema) los rayos emergentes salen bajo un ángulo cuya tangente es:

$$\frac{E}{f_a} = \tan \alpha \dots (1) \text{ donde } \frac{E}{2} \text{ es la mitad del espectro producido por la lente } f_t$$

Al llegar esos rayos al objetivo de la cámara (enfocada al infinito) produce una imagen cuyo valor está dado por $\frac{E_1}{2}$ donde $\frac{E_1}{2}$ es la mitad de la

$$\frac{E_1}{f_c} = \tan \alpha \dots (2)$$

longitud de la película fotográfica. Igualando (1) y (2) se

$$\text{tiene: } \frac{E}{f_a} = \frac{E_1}{f_c} \quad \cdot \quad f_a = f_c \frac{E}{E_1} = 50 \cdot \frac{53}{36} \doteq 73.5 \text{ mm.}$$

Este número se redondea a 80 mm. constituyendo una medida existente en el comercio.

Una vez calculada esta lente, el objetivo de la cámara se coloca en círculo ocular de ella. Con estas condiciones obtuve las fotografías de este trabajo.

Debido al dispositivo que se usó para fotografiar el espectro, no fué posible inclinar la película para compensar la aberración cromática.

Para escoger la película fotográfica mas adecuada se consultó el folleto que al respecto tiene la casa Kodak, porque no fué posible hacer una gráfica experimental de la sensibilidad de las diferentes películas usadas.

En la parte experimental se ha seguido la secuela del libro Chemical Spectroscopy adaptada al tipo de aparato usado, - el cual es del tipo descrito en el capítulo V. A continuación

están algunos requisitos para la calibración del aparato. Es conveniente que el foco luminoso y la lente condensadora C estén en un banco óptico para poder ajustar la imagen producida que esté en el plano de la rendija. Aunque teóricamente el ajuste es sencillo, en la práctica cuando se carece del banco óptico, presenta una serie de dificultades que supongo quedarán corregidas cuando tiene aquel, obteniendo mejores resultados. Cuando se ajusta la trayectoria del rayo luminoso la rendija debe tener de 0.1 a 0.2 mm. de ancho. Para evitar la formación de los electrodos en los espectrogramas, se hace que la imagen de la chispa propiamente dicha, ocupe la altura de la rendija. Hay ajustes que la casa constructora fija permanentemente como poner los bordes de la rendija paralelos; la rendija paralela a la arista refractante del prisma; el prisma en el ángulo de desviación mínima y afocar la lente colimadora y solo deben ser colocados en casos extremos. En cambio el afoque de la lente *ft* se efectúa con frecuencia. En ausencia total de datos se coloca un vidrio despulpado en el sitio que se supone se encuentra el plano focal de *ft* hasta obtener el espectro nítido.

A la rendija se le varia el ancho hasta obtener la máxima nitidez en las rayas espectrales. Cada división del tambor equivale a $\frac{1}{100}$ mm.

La escala del aparato usado es arbitraria pero uniforme por lo cual hay que calibrarla, para lo cual se usa un sistema de coordenados en cuyas abscisas están las divisiones de la escala y en las ordenadas las longitudes de onda. Como variando la posición de la escala, se desplaza todo el sistema. No presento la gráfica obtenida pero si, con los espectrogramas al final de este capítulo se puede reconstruir la obtenida por mí teniendo en cuenta que la raya del sodio obtenido por un exitador de chispa se encuentra en 6 (seis) de la escala del aparato, quedando el principio de la escala en el rojo. Cuando los aparatos tienen un poder de resolución grande el número de elementos con que se calibra la escala se hace mayor para tener buena precisión.

De las dificultades que se presentan en la calibración, - una de ellas es la presencia de las rayas de las impurezas y - de la atmósfera que rodea a la chispa, por lo cual hay que tenerlas muy en cuenta.

De estas hay unas que aparecen dependiendo del voltaje -- usado para hacer saltar las chispas entre los electrodos.

Para obtener los altos voltajes que son necesarios en los espectros de chispa se obtuvo por medio de una bobina de Ruhmkorff pero trabajando con corriente alterna. Para que la variación del flujo sea mas rápida se uso un interruptor electrolítico, que fué el que dió mejores resultados. Con este dispositivo estimo que se obtiene diferencial de potencial hasta de 25000 volts por saltar la chispa 25 milímetros aunque las variaciones se sienten para la aparición y desaparición de ciertos rayos espectrales que solo se obtienen con los altos voltajes.

Procedimiento para experimentar: se toma una serie de fotografías para determinar el tiempo de exposición y la abertura mas efectiva. El registro se lleva como sigue:

ANALISIS ESPECTROGRAFICO

Rollo No.
Instrumento
Emulsión

Observador
Fecha
Revelador

Analisis de

No.	Comprobación	Muestra	Tiempo		Foco		ft
			Escala	Rendija	Emisión	Rendija	

Los espectrogramas adjuntos se tienen casos prácticos.

Para el trabajo rutinario es conveniente tener algunas --
as según las indicaciones siguientes:

- 1) Poner la película con la emulsión hacia el prisma.
- 2) Abrir el obturador de la cámara.
- 3) Hacer saltar la chispa. Apagarla.
- 4) Encender el foco que ilumina la escala. Apagarlo
- 5) Cerrar el obturador de la cámara
- 6) Pasar la película siguiente
- 7) Escribir en el registro el número de la exposición
- 8) Verificar la trayectoria del rayo luminoso, el fo---
co de ft y el ancho de la rendija.
- 9) Comprobar la concordancia entre la exposición y lo -
anotado en el libro.

IDENTIFICACION CUALITATIVA

Observando el aspecto exterior de la muestra por analizar
le orientar acerca de los elementos que la constituyen.

De la manera indicada se saca un espectrograma de la mues-
y si no se tiene calibrado el aparato, se sacan también una
de fotografías de los elementos que se suponen que estan
e muestra y se verifica cada uno de ellos. La secuela es-
iguiente:

- 1) Las A de todos los rayos de la materia desconocida -

se anotan.

2) Se consultan las tablas para determinar por el modo de excitación (chispa, arco, flama) a que elementos pueden corresponder los rayos.

3) Verificar las posibilidades

Los resultados se dan como positivos cuando tres líneas del elemento son encontradas en la muestra analizada, citando los elementos y sus longitudes de onda.

A continuación están los espectrogramas de algunas pruebas efectuadas.



Análisis Espectrográfico

Rollo No. 7

Observador Dozal Jr.

Instrumento Schmidt-Haensch

Fecha 9-IV-40

Emulsión Pancromatica

Revelador

Análisis de Calibración

No.	COMP.	MUESTRA	TIEMPO		FOCO EMISOR	RENDIJA		Tt.
			ESCALA	REND.		Tanbor	m. m.	
1	v	Na.	20"	30"	Chispa	0 (0.4)	0.04	500 mm.
2	v	C Impurezas	20"	30'	"	0 (0.5)	0.05	"
3	v	C Impurezas	20"	30"	"	0 (0.3)	0.03	"
4	v	Zn.	20"	30"	"	0 (0.3)	0.03	"
5	v	Sn.	20"	30"	"	0 (0.5)	0.05	"
6	v	Cu.	20"	30"	"	0 (0.5)	0.05	"

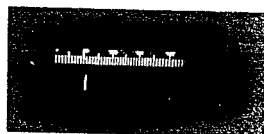
NOTA - En la 6 se presentan bandas no resueltas, por lo cual no se tratan las aleaciones.

B I B L I O G R A F I A

- | | |
|---|------------------------|
| 1.- Light for Students | Edwin Edser |
| 2.- Heat for advanced students | " " |
| 3.- Analytical Mechanics for Engineers | Seely - Ensign |
| 4.- Electricity, Sound and Light | Millikan - Mills |
| 5.- Principles and practice of electrical engineering | Gray |
| 6.- Introduction to physical optics | Robertson J. K. |
| 7.- Course elementaire de physique | Chassagny |
| 8.- Introduction to the calculus of variations | Byerly |
| 9.- Heat and Light | R. T. Glasebrook |
| 10.- Química inorganica | F. Ephraim |
| 11.- Química Inorganica | Holleman |
| 12.- Optics | Hurst and Lattey |
| 13.- Foundations and methods of chemical analysis by emission spectra | Gerlach and Schweitzer |
| 14.- Chemical Spectroscopy | W. R. Brode |
| 15.- Spectroscopy Vol. I | Baly |
-
-



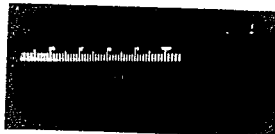
1



2



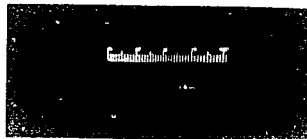
3



4



5



6

