

Práca 11 ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI LÁTOK - ELEKTRÓNOVÉ SPEKTRÁ

Úloha 11 Stanovenie mólového absorpčného koeficientu látok spektrofotometricky

Súbor všetkých druhov elektromagnetických vln označujeme názvom elektromagnetické žiarenie. Elektromagnetické vlny usporiadané podľa vlnovej dĺžky nazývame elektromagnetické spektrum. Celé elektromagnetické spektrum sa rozdeľuje na niekoľko oblastí - tabuľka 11.1.

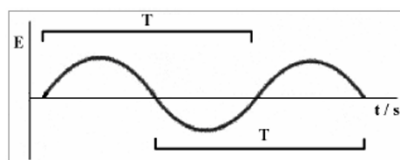
Tabuľka 11.1. Rozdelenie elektromagnetického spektra

oblasť žiarenia	rozmedzie vlnových dĺžok (λ)
gama	do 0,1 nm
röntgenové žiarenie	0,1 – 10 nm
ultrafialové	10 – 400 nm
viditeľné	400 – 800 nm
infračervené	800 nm – 4 mm
mikrovlny	4 mm – 0,25 m
rádiovlny	nad 0,25 m

Veličiny charakterizujúce elektromagnetické žiarenie

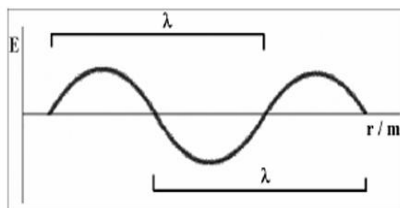
Žiarenie sa šíri priamočiara, pričom sa mení *intenzita elektrického poľa* (E) a indukcia magnetického poľa (B), v závislosti od času (t) podľa sínusoidy - obrázok 11.1:

- **Periód**a vlny (T) je časový interval, za ktorý vlna prejde vzdialenosť jednej vlnovej dĺžky. Základnou jednotkou je sekunda.



Obrázok 11.1. Perióda vlny

- **Vlnová dĺžka** (λ) je dĺžka jedného cyklu vlny (vzdialenosť medzi dvomi po sebe idúcimi bodmi v tej istej fáze) - obrázok 11.2. Jednotkou vlnovej dĺžky je meter.



Obrázok 11.2. Vlnová dĺžka

- **Vlnocet** ($\tilde{\nu}$) je počet vln na jednotku dĺžky. Základná jednotka - m^{-1} .

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (1)$$

• **Frekvencia žiarenia (f alebo ν)** je počet vln za časovú jednotku. Základná jednotka je s^{-1} , resp. Hz (Herz).

$$f = \frac{c}{\lambda} \text{ alebo } f = c \tilde{\nu} \quad [\text{s}^{-1}, \text{ resp. Hz (Herz)}] \quad (2)$$

c je rýchlosť svetla $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

• **Energia žiarenia fotónu (E)**

$$E = h f \text{ alebo } E = h \nu \quad [\text{J (Joule)}] \quad (3)$$

h je Planckova konštanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Pri interakcii látky a elektromagnetického žiarenia dochádza v závislosti od charakteru látky a energie žiarenia k rôznym javom:

- odraz a lom svetla (využíva sa v refraktometrii)
- polarizácia žiarenia (využíva sa v polarimetrii)
- rozptyl svetla (difrakcia)
- absorpcia a emisia žiarenia (využíva sa v spektrálnych metódach)
- chemické premeny látok vyvolané žiarením (využíva sa vo fotochémi)

Uvedené javy možno vysvetliť pomocou vlnového charakteru alebo korpuskulárneho (časticového) charakteru žiarenia.

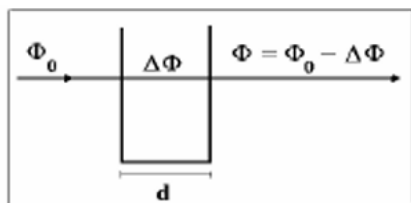
Predpokladáme, že žiarenie pozostáva z prúdu fotónov - najmenšie kvantum svetla.

- **Žiarivá energia** je energia prenášaná prúdom fotónov.

- **Žiarivý tok (Φ)** je množstvo žiarivej energie, ktorá prejde určitou plochou za jednotku času. Jednotkou žiarivého toku je Watt [W].

Zákony absorpcie žiarenia

Ak žiarenie so žiarivým tokom (Φ_0) dopadne kolmo na transparentnú látku hrúbky (d), po prechode cez túto vrstvu sa žiarivý tok zmenší na hodnotu (Φ). Za predpokladu, že nenastal žiaden odraz (obrázok 11.3), potom rozdiel $\Phi = \Phi_0 - \Delta\Phi$ sa látkou pohltí (absorboval). Mierou prejdeho žiarenia je transmitancia (priepustnosť - T).



Obrázok 11.3. Absorpcia žiarenia pri prechode látkou hrúbky d

Transmitancia je definovaná ako podiel žiarivého toku po prechode látkou (Φ) a žiarivého toku pred dopadom na látku (Φ_0)

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad [\text{bez rozmeru}] \quad (4)$$

Transmitancia sa často udáva v percentách, teda jej 100-násobnou hodnotou vyjadrujúcou, koľko percent pôvodného žiarivého toku (Φ_0) prešlo cez absorbujúcu látku.

Jej minimálna hodnota je 0 a maximálna 100% (ak $\Phi_0 = \Phi$). Transmitancia závisí od hrúbky vrstvy (d) a absorpčného koeficientu. Čím bude hrúbka vrstvy väčšia, tým bude transmitancia menšia.

Absorbancia (A) je mierou pohlteneho žiarenia.

Vzťah medzi absorbanciou a transmitanciou je:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T \quad [\text{bez rozmeru}] \quad (5)$$

Absorpcia žiarenia závisí od absorpčného koeficienta látky (a) a hrúbky vrstvy absorbujúceho prostredia (d). Vyjadrená je **Lambertovým zákonom**:

$$\Phi = \Phi_0 10^{-ad} \quad (6)$$

Pri prechode žiarenia roztokom je absorpčný koeficient (a) úmerný koncentrácii (c) absorbujúcej látky:

$$a = \varepsilon c \quad (7)$$

ε je mólový absorpčný koeficient, ktorý udáva absorbanciu roztoku s jednotkovou molaritou a hrúbkou vrstvy 1 m.

Jeho základná jednotka je $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$

Spojením vzťahov (6) a (7) dostaneme základný tvar **Lambertovho-Beerovho zákona**:

$$\Phi = \Phi_0 10^{-\varepsilon c d} \quad (8)$$

Vzájomný vzťah medzi veľkosťou absorpcie, hrúbkou vrstvy absorbujúceho prostredia a koncentraciou sa najčastejšie udáva vzťahom:

$$A = \varepsilon c d \quad [\text{bez rozmeru}] \quad (9)$$

A je absorbancia

Pre neabsorbujúce roztoky platí: $A = 0$ a $T = 100 \%$

Pre úplne absorbujúce roztoky platí: $A = \infty$ a $T = 0 \%$

Lambertov-Beerov zákon má široké uplatnenie v praxi.

Opačným dejom k absorpcii žiarenia je jeho emisia. Principiálne sú obidva javy veľmi podobné, jestvujú však aj mnohé ďalšie metódy využívajúce absorpciu žiarenia. Optické metódy založené na absorpcii alebo emisii žiarenia, tzv. spektrálne metódy, majú veľký význam pri štúdiu štruktúry molekúl.

Spektroskopia je vedný odbor, ktorý sa zaoberá štúdiom emitovaného alebo absorbovaného žiarenia látkami a využitím výsledkov v praxi.

Základným pojmom v spektroskopii je spektrum (obrázok 11.4). Spektrum je závislosť absorbancie (A) od vlnovej dĺžky (λ).

Spektrá možno rozdeliť na: atómové (tvorené prvkami)

- emisné

- absorpčné

- molekulové (tvoria ich molekuly)
- elektrónové (UV a VIS)
- vibračno-rotačné (IČ)
- Ramanove
- luminiscenčné
- NMR, EPR

ELEKTRÓNOVÉ SPEKTRÁ

Elektrónovými spektrami nazývame tiež molekulové spektrá v ultrafialovej (UV) a viditeľnej oblasti (VIS). Rozmedzie vlnových dĺžok je 10 - 400 nm pre UV a 400 - 800 nm pre VIS. Pre prax sa využíva rozsah vlnových dĺžok 200 - 800 nm. Spektrá vznikajú preskokmi elektrónov medzi molekulovými orbitálmi (MO) - príklady:

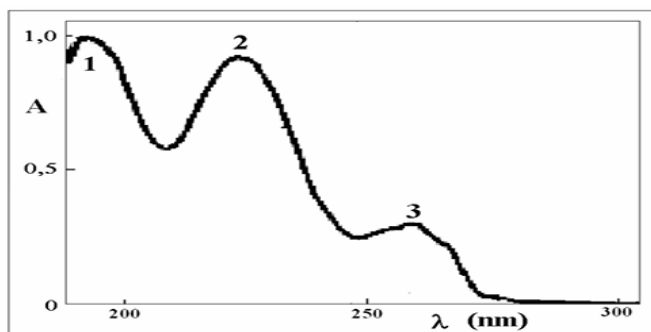
π (väzbový MO) a π^* (antiväzbový MO)

n (neväzbový MO) a π^* (antiväzbový MO)

n (neväzbový MO) a σ^* (antiväzbový MO)

σ (väzbový MO) a σ^* (antiväzbový MO)

Pri prechode elektrónu sa neuplatní len elektrónový preskok, ale sa mení aj rotačná a vibračná energia molekuly. Na spektre molekuly sa neobjaví len čiara, ako je to pri spektre atómu, ale celý absorpčný pás - obrázok 11.4. Atómové spektrá predstavujú sústavu čiar, molekulové spektrá zase jeden alebo sústavu viacerých pásov. Každý pás má **maximum absorbancie** ($A_{\max}$) pri určitej vlnovej dĺžke, ktorá sa nazýva **vlnová dĺžka maxima absorpcie** (označuje sa $\lambda_{\max}$). Zlúčenina na obrázku 11.4 má tri absorpčné maximá.



Obrázok 11.4 Namerané spektrum organickej zlúčeniny (cetylpyridíniumjodid) vo vodnom roztoku s tromi absorpčnými pásmi 1-3 v UV oblasti

Absorpcia žiarenia v molekulách organických látok

V molekulách organických látok sledujeme hlavne absorpciu pásov niektorých skupín atómov (hlavne skupiny atómov viazané násobnými väzbami - $\pi \rightarrow \pi^*$ prechody) - napr. $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$ a ďalšie. Energia takýchto prechodov spadá do oblasti UV alebo VIS. Takéto skupiny sa nazývajú chromofory. Pri zmene okolia chromoforov dochádza k posunu polohy maxima alebo k zmene maximálnej intenzity absorbancie. Substituenty, ktoré spôsobujú takýto posun a často aj zmenu farby ($\lambda_{\max}$) a intenzity sfarbenia (A) - napr. skupiny $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ - sa nazývajú auxochrómy.

Druhy posunov:

batochrómny - posun k vyšším vlnovým dĺžkam

hypsochrómny - posun k nižším vlnovým dĺžkam

hyperchrómny - posun k vyššej hodnote absorbancie

hypochrómny - posun k nižšej hodnote absorbancie

Podľa hodnôt $\lambda_{\max}$ možno určiť napr. štruktúru látok a podľa hodnoty absorbančie koncentrácie absorbujúcej látky.

Optické príčiny farebnosti látok

Ludské oko vníma len malú časť elektromagnetického spektra - rozmedzie vlnových dĺžok 380 až 760 nm. Svetlo pôsobí v sietnici oka na dva druhy svetlocitlivých buniek: tyčinky a čapíky. Tyčinky sú citlivé na intenzitu žiarenia, ale nedokážu rozlišovať farby. Čapíky sú zodpovedné za vnímanie rôznych farieb.

Biele svetlo je zmesou rôznych farieb, z ktorej po rozložení vznikne viditeľné spektrum. Ak zo spektra odoberieme jednu základnú farbu, vzniknú miešaním zostávajúcich farieb farby, ktoré sa nazývajú komplementárne (doplnkové) - tabuľka 11.2.

Tabuľka 11.2. Absorbované a komplementárne farby viditeľného spektra

λ [nm]	absorbovaná farba	komplementárna farba
650 – 780	červená	modrozelená
595 – 650	oranžová	zelenomodrá
560 - 595	žltozelená	purpurová
490 - 500	zelená	tmavočervená
480 - 490	zelenomodrá	červená
435 - 480	modrá	oranžová
280 - 435	fialová	žltozelená

Schopnosť absorbovať niektorú zložku bieleho svetla majú všetky farebné látky - čo je podstatou farebnosti.

transparentné látky - prepúšťajú svetlo tej farby, ktorú pozorujeme

netransparentné látky - odrážajú svetlo ktoré pozorujeme

biele látky - odrážajú dopadajúce žiarenie bez absorpcie

sivé a čierne látky - absorbujú všetky zložky svetla

Cieľ práce

Namerať spektrum vybranej farebnej anorganickkej zlúčeniny alebo organického farbiva, vyhodnotiť maximá absorpcie, a pri týchto maximách zistiť mólový absorpčný koeficient látok.

Pomôcky

UV VIS spektrofotometer, kyvety, odmerné banky, kadičky, pipety

Chemikálie

pentahydrát síranu meďnatého – modrá skalica ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – $M_r = 249,68$ ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)

dichroman didraselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – $M_r = 294,18$ ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

manganistan draselný (KMnO_4) – $M_r = 158,29$ ($c = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

metyloranž – $M_r = 327,33$ ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

brómfenolová modrá – $M_r = 670,00$ ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

metylénová modrá – $M_r = 319,90$ ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

metylčerveň (sodná soľ) – $M_r = 291,29$ ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

destilovaná voda

Postup

1. Podľa postupu, ktorý je uvedený pri prístroji, v navrhnutom rozmedzí vlnových dĺžok namerajte spektrum roztoku vybranej látky s najvyššou koncentráciou, pričom porovnávacou kvapalinou je destilovaná voda. Namerané hodnoty nastavených vlnových dĺžok (λ) a absorbancií (A) zapisujte do tabuľky 11.3.
2. Z nameraných údajov nakreslite závislosť $A = f(\lambda)$, nájdite polohy jedného, pri niektorých látkach aj viacerých absorpčných maxim ($\lambda_{\max 1}, \dots$) a zapíšte ich do tabuľky 11.4.
3. Zo zásobného roztoku s koncentráciou (c) pripravte roztoky s navrhnutými koncentraciami (podľa prílohy pri práci). Odmerajte absorbancie pripravených roztokov pri nájdených absorpčných maximách a zapíšte ich do tabuľky 11.4.
4. Do tabuľky 11.4 zapíšte aj absorbancie zásobného roztoku pre vybrané absorpčné maximá z tabuľky 11.3.
5. Do odmernej banky pripravte roztok s neznámou koncentráciou zmiešaním ľubovoľného objemu zásobného roztoku a doplnením po značku destilovanou vodou.
6. Rovnako ako pri predchádzajúcich roztokoch odmerajte hodnoty absorbancií pri vybraných $\lambda_{\max}$. Namerané hodnoty zapíšte do tabuľky 11.4.
7. Po skončení meraní všetko sklo poriadne umyte a odložte.

Tabuľka 11.3 Namerané hodnoty absorbancií pri zvolených vlnových dĺžkach
látko, $c_{\text{zásobného roztoku}} = \dots \text{mol dm}^{-3}$, hrúbka kvety $d = \dots \text{m}$

λ [nm]	A

Tabuľka 11.4 Namerané hodnoty $\lambda_{\max}$ a absorbancií pri zvolených koncentráciách roztoku študovanej látky

$\lambda_{\max 1} = \dots \text{nm}$

$\lambda_{\max 2} = \dots \text{nm}$ hrúbka kvety $d = \dots \text{m}$

meranie	c [mol dm ⁻³]	c [mol m ⁻³]	A pri $\lambda_{\max 1}$	A pri $\lambda_{\max 2}$
1				
2				
3				
4				
5				
neznámy roztok				

Spracovanie výsledkov

1. Do tabuľky 11.4 prepočítajte koncentráciu z jednotiek mol dm⁻³ na mol m⁻³.
2. Z nameraných údajov v tabuľke 11.4 zostrojte závislosti $A = f(c_{\text{látky}})$, pre vybrané $\lambda_{\max}$. Závislosti by mali byť lineárne popísané rovnicou v tvare: $y = Bx + A$, kde B = smernica, A = úsek na osi y a R^2 = koeficient determinácie.

Preveďte vypočítané závislosti na fyzikálny tvar, teda v rovnici priamky použite na miesto y absorbanciu (A) a namiesto x koncentráciu látky (c). Vypočítajte z nich koncentráciu

neznámeho roztoku v jednotkách mol m^{-3} , čo zapíšete do tabuľky 11.4. Hodnoty koncentrácií mol m^{-3} udajte tiež v jednotkách mol dm^{-3} .

3. Zo vzťahu (9) je zrejmé, že absorbanca A je priamo úmerná hrúbke vrstvy absorbujúceho prostredia, koncentrácie študovanej látky a mólovému absorpčnému koeficientu (ε).

4. V závislostiach $A = f(c)$, pre namerané $\lambda_{\text{max}1}$ a $\lambda_{\text{max}2}$ predstavujú smernice B súčin mólového absorpčného koeficienta (ε) a hrúbky vrstvy - kyvety (d) - vzťah (10). Z neho vypočítajte výsledné hodnoty mólového absorpčného koeficienta (ε) pre vybrané vlnové dĺžky, pričom hrúbku vrstvy (kyvety) d udajte v jednotkách m.

$$B = \varepsilon d \quad [\text{mol dm}^{-3}] \quad (10)$$

5. Vypočítané hodnoty absorpčného koeficienta zapíšete do tabuľky 11.5.

Tabuľka 11.5 Vypočítané hodnoty mólových absorpčných koeficientov

látka λ_{max} (nm) $\lambda_{\text{max}1} = \dots\dots\dots \text{nm}$ $\lambda_{\text{max}2} = \dots\dots\dots \text{nm}$

λ_{max} [nm]	ε [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$]
$\lambda_{\text{max}1} = \dots\dots\dots$ [nm]	
$\lambda_{\text{max}2} = \dots\dots\dots$ [nm]	