

11 ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI LÁTOK – ELEKTRÓNOVÉ SPEKTRÁ

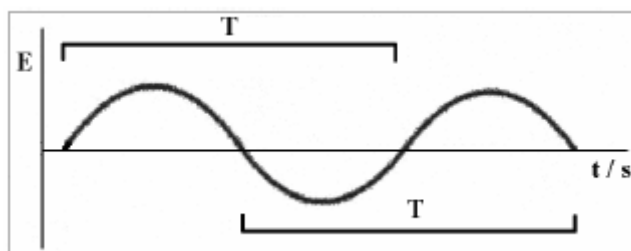
Všetky druhy žiarenia, ktoré sú schopné prenášať priestorom určitú energiu a šíria sa vo vákuu rýchlosťou svetla líšiacim sa navzájom vlnovou dĺžkou nazývame elektromagnetickým vlnením. Súbor všetkých druhov elektromagnetických vln označujeme názvom *elektromagnetické žiarenie*. Elektromagnetické vlny 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

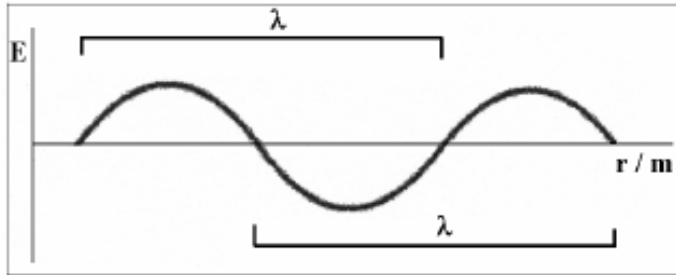
Žiarenie sa šíri priamočiara, pričom sa mení *intenzita elektrického poľa* (E) v závislosti od času (t) podľa *sínusoidy* – obrázok 11.1:



Obrázok 11.1. Perióda vlny

- *Perióda vlny* (T) je časový interval, za ktorý vlna prejde vzdialenosť jednej vlnovej dĺžky. Základná jednotka – sekunda.
- *Vlnová dĺžka* (λ) je horizontálna dĺžka jedného cyklu vlny (vzdialenosť medzi dvomi po sebe idúcimi bodmi v tej istej fáze). Jednotkou vlnovej dĺžky je meter – obrázok 11.2:
- *Vlnočet* ($\bar{\nu}$) je počet vln na jednotku dĺžky. Základná jednotka – m^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (11.1)$$



Obrázok 11.2. Vlnová dĺžka

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

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{resp.} \quad f = c\bar{\nu} \quad (\text{s}^{-1} \text{ resp. Hz}) \quad (11.2)$$

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

– **Energia žiarenia (E)**

$$E = h\nu \quad (\text{J}) \quad (11.3)$$

kde h – 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)

Prvé tri javy (odraz, lom, polarizácia a difrakcia) možno vysvetliť pomocou vlnového charakteru žiarenia, kým ostatné dva pomocou korpuskulárneho (časticového) charakteru žiarenia.

V tomto prípade predpokladáme, že žiarenie pozostáva z prúdu *fotónov* – najmenšie kvantum (množstvo) svetla.

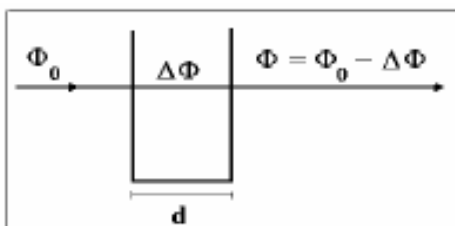
– Energia prenášaná prúdom fotónov sa nazýva **žiarivá energia**.

– **Žiarivý tok (Φ)** je množstvo žiarivej energie, ktoré prejde určitou plochou za jednotku času. $[\Phi]$ – Watt.

– **Svetelný tok** je schopnosť žiarivého toku vyvolať zrakový vnem. Má ten istý symbol ako žiarivý tok (Φ) ale jeho jednotkou je lumen – lm.

– **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 $\Delta\Phi = \Phi_0 - \Phi$ sa látkou pohltí (absorboval).



Obrázok 11.3. Absorpcia žiarenia pri prechode látkou hrúbky d

Mierou absorbovaného (pohlteného) žiarenia je **transmitancia (priepustnosť – T)**. Transmitancia je definovaná ako podiel žiarivého toku po prechode látkou (Φ) a žiarivého toku pred dopadom na látku (Φ_0):

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (\text{bez rozmeru}) \quad (11.4)$$

Transmitancia sa často udáva v percentách, to znamená 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). Čím bude hrúbka vrstvy väčšia tým bude absorbanca menšia. Vzťah medzi absorpciou žiarenia, koncentráciou absorbujúcej látky a hrúbkou vrstvy absorbujúceho prostredia vyjadruje **Lambertov zákon**:

$$\Phi = \Phi_0 10^{-ad} \quad (11.5)$$

kde a – absorpčný koeficient

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

$$a = \varepsilon c \quad (11.6)$$

kde ε – je mólový absorpčný koeficient, ktorý udáva absorbanciu roztoku s jednotkovou molaritou a hrúbkou vrstvy 1 m; jeho základná jednotka – $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$

Spojením vzťahov (11.5) a (11.6) dostaneme základný tvar **Lambertovho-Beerovho zákona**:

$$\Phi = \Phi_0 10^{-\varepsilon cd} \quad (11.7)$$

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

$$A = \varepsilon cd \quad (11.8)$$

kde A – je absorbancia – bez rozmeru

Absorbanciu možno vyjadriť aj vzťahom:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T \quad (11.9)$$

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. Princiálne sú obidva javy veľmi podobné, avšak metód využívajúcich absorpciu žiarenia je podstatne viac. Optické metódy založené na absorpcii (emisii) žiarenia majú veľký význam pri štúdiu štruktúry molekúl. **Spektroskopia** – časť fyzikálnej chémie, ktorá sa zaoberá štúdiom emitovaného alebo absorbovaného žiarenia látkami a využitím výsledkov v praxi. Základným pojmom v spektroskopii je spektrum.

Spektrum – závislosť absorbancie (A) od vlnovej dĺžky (λ).

Spektrá možno rozdeliť na – *atómové* (tvorené prvkami) – emisné

– absorpčné

– röntgenové

– **molekulové** (tvoria ich molekuly) – elektrónové (UV a VIS)

– vibračnorotačné (IČ)

– Ramanove

– luminiscenčné

– NMR, EPR

– hmotnostné

ELEKTRÓNOVÉ SPEKTRÁ

Elektrónovými spektrami nazývame tiež molekulové spektrá v ultrafialovej (UV) a viditeľnej oblasti (VIS). Rozmedzie vlnových dĺžok je 10 – 400 nm – UV a 400 – 800 nm VIS, ale pre prax sa využíva rozsah vlnových dĺžok 200 – 800 nm.

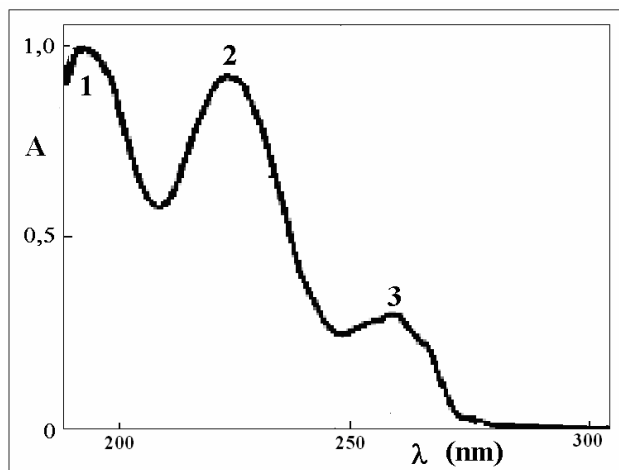
Spektrá vznikajú preskokmi elektrónov medzi molekulovými orbitálmi (MO) – príklady:

π (väzbový MO) a π^* (antiväzbový MO)

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

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

Pri prechode elektrónu z vyššieho energetického stavu 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 spektra zase sústavu jedného alebo viacerých pásov.



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

Každý pás má maximum absorpcie pri určitej vlnovej dĺžke, ktorá sa nazýva **vlnová dĺžka maxima absorpcie** alebo tiež **maximum absorpcie** a označuje sa λ_{\max} . Zlúčenina na obrázku 11.4 má tri absorpčné maximá.

Absorpcia žiarenia v molekulách organických látok

V molekulách organických látok sa na vzniku a umiestnení pásov zúčastňujú niektoré skupiny atómov (hlavne skupiny atómov viazané násobnými väzbami - $\pi \leftarrow \pi^*$ prechody) – napr. C=C, C=O, C=S, C=N, N=N a ďalšie. Takéto skupiny sa nazývajú **chromofory**. Pri substitúcii chromoforovej skupiny dochádza k posunu vlnovej dĺžky maximálnej absorpcie. Substituenty, ktoré spôsobujú takýto posun a často aj zmenu farby (λ_{\max}) a intenzity sfarbenia (A) – napr. skupiny -NH₂, -OH, -COOH, -SO₃H – sa nazývajú **auxochrómy**.

Druhy posunov: **batochrómny** – posun k vyšším vlnovým dĺžkam

hypsochrómny – posun k nižším vlnovým dĺžkam

hyperchrómny – posun k vyššej hodnote absorpcie

hypochrómny – posun k nižšej hodnote absorpcie

Podľa hodnôt λ_{\max} možno určiť napr. štruktúru látok.

Optické príčiny farebnosti látok

Ludské oko vníma len malú časť elektromagnetického spektra – rozmedzie vlnových dĺžok 380 až 760 nm. Svetlo pôsobí v oku na čípky a vyvoláva vnem rôznych farieb. Biele svetlo

je zmesou svetiel rôznej farby, z ktorého po rozložení vznikne **viditeľné spektrum** – 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
500 – 560	zelená	tmavočervená
490 – 500	modrozelená	červená
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
435 – 480	modrá	žltá
380 – 435	fialová	žltozelená

Svetlo však môžeme rozdeliť na tri **základné farby**: modrá, zelená a červená. Miešaním svetiel týchto troch farieb môžeme vytvoriť v oku vnem rôznych farieb a odtieňov. Podľa niektorých autorov až 5 miliónov odtieňov.

Ak zo spektra odoberieme jednu základnú farbu, vzniknú miešaním zostávajúcich farieb farby, ktoré sa nazývajú **komplementárne (doplňkové)** – tabuľka 11.2.

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

Transparentné látky – prepúšťajú rovnako všetky tri zložky.

Biele látky – odrážajú dopadajúce žiarenie bez absorpcie.

Sivé a čierne látky – absorbujú všetky tri zložky.

V prípade, že látka absorbuje dve zložky zo základného žiarenia, má farbu tretej zložky.

Absorpcia žiarenie v molekulách anorganických látok

Pri absorpcii žiarenia s energiou zodpovedajúcou UV a VIS žiareniu prechádzajú elektróny z obsadených molekulových orbitálov na neobsadené s vyššou energiou. Z toho dôvodu sú anorganické zlúčeniny s iónmi s neúplne obsadenými energetickými hladinami takmer vždy farebné. Sú to napr. zlúčeniny prvkov vedľajších podskupín, ktorých oxidačný stupeň je odlišný od čísla skupiny, alebo katióny sú silne polarizované.

Úloha

Stanovenie mólového absorpčného koeficientu látok spektrofotometricky

Ciel' práce

Namerat' spektrum vybranej farebnej anorganickej zlúčeniny alebo organického farbiva vyhodnotiť maximá absorpcie a pri týchto maximách zistiť mólový absorpčný koeficient.

Pomôcky

Spektrofotometer, 25 ml odmerná banka, kadičky, pipety, 10 ml odmerné banky

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 – $M_r = 670,0$ ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

metylénová modrá – $M_r = 319,9$ ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)

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

destilovaná voda

Postup

- Podľa postupu, ktorý je uvedený pri prístroji, v navrhnutom rozmedzí vlnových dĺžok namerajte spektrum príslušnej látky, pričom porovnávacou látkou je destilovaná voda. Namerané hodnoty absorbancií (A) a nastavených vlnových dĺžok (λ) zapisujte do tabuľky 11.3.
- Z nameraných údajov nakreslite závislosť $A = f(\lambda)$, nájdite absorpčné maximá ($\lambda_{\text{max}1}, \dots$) a zapíšte ich do tabuľky 11.4.
- Zo zásobného roztoku s koncentráciou (c) pripravte štyri roztoky s nižšími koncentraciami (podľa prílohy pri práci). Odmerajte absorbancie pripravených roztokov pri nájdených absorpčných maximách a zapíšte ich do tabuľky 11.3.
- Do tabuľky 11.4 zapíšte aj absorbanciu zásobného roztoku pri koncentrácii c_0 pre vybrané absorpčné maximá z tabuľky 11.3.

Tabuľka 11.3 Namerané hodnoty absorpcií pri zvolených vlnových dĺžkach
 látka, $c_0 = \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$, hrúbka kvety $d = \dots\dots\dots \text{m}$

λ [nm]	A

- Do odmernej banky pripravte roztok s neznámou koncentráciou zmiešaním ľubovoľného objemu zásobného roztoku s koncentráciou (c_0) a doplnením po značku destilovanou vodou.
- Rovnako ako pri predchádzajúcich roztokoch odmerajte hodnoty absorpcií pri vybraných λ_{max} . Namerané hodnoty zapíšte do tabuľky 11.4.
- Po skončení meraní všetko sklo poriadne umyte a odložte.

Tabuľka 11.4 Namerané hodnoty λ_{max} a namerané hodnoty absorpcií pri zvolených koncentráciách roztoku študovanej látky

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

$\lambda_{\text{max}2} = \dots\dots\dots \text{nm}$

hrúbka kvety $d = \dots\dots\dots \text{m}$

Meranie	c (mol dm^{-3})	c (mol m^{-3})	A pri $\lambda_{\text{max}1}$	A pri $\lambda_{\text{max}2}$
1				
2				
3				
4				
5				
Neznámy roztok				

Spracovanie výsledkov

- Do tabuľky 11.3 prepočítajte koncentráciu z jednotiek mol dm^{-3} na mol m^{-3} .
- Z nameraných údajov v tabuľke 11.3 zostrojte závislosti $A=f(c)$, pre vybrané λ_{max} , ktoré by mali byť lineárne.
- Vypočítajte parametre nameraných závislostí (vo všeobecnom tvare,

$$y = Bx + A$$
 kde B – smernica, A – úsek na osi y a korelačný koeficient – r .
- Preveďte vypočítané závislosti na *fyzikálny tvar* teda tvar s nameranými symbolmi a číslami. Vypočítajte z nich koncentráciu neznámeho roztoku v jednotkách mol m^{-3} , čo zapíšte do tabuľky 11.4. Hodnoty koncentrácií mol m^{-3} udajte tiež v jednotkách mol dm^{-3} .
- V závere protokolu vypočítané hodnoty koncentrácií neznámeho pripraveného roztoku pri zvolených λ_{max} porovnajte.

- Zo vzťahu 11.8 je zrejmé, že absorbanca A je priamo úmerná hrúbke vrstvy absorbujúceho prostredia a koncentrácii študovanej látky a mólovému absorpčnému koeficientu (ϵ).
- V závislostiach $A = f(c)$, pre namerané $\lambda_{\max 1}$ a $\lambda_{\max 2}$ smernice B predstavujú súčin mólového absorpčného koeficienta (ϵ) a hrúbky vrstvy – kyvety (d) – vzťah 11.10.
- Z neho vypočítajte výsledné hodnoty mólového absorpčného koeficienta (ϵ) pre vybrané $\lambda_{\max 1}$ a $\lambda_{\max 2}$, pričom hrúbku vrstvy (kyvety) d udajte v jednotkách m.
- Vypočítané hodnoty ϵ zapíšte do tabuľky 11.5.

$$B = \epsilon d \quad (\text{m}^3 \text{mol}^{-1}) \quad (11.10)$$

Tabuľka 11.5 Vypočítané hodnoty mólových absorpčných koeficientov
látky

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

Manuál spracovali:

RNDr. Alexander BÚCSI, PhD., Ing. Jarmila OREMUSOVÁ, CSc.,