

MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

katedra chemie

**Studijní materiál pro předmět fyzikální chemie
se zaměřením na disperzní soustavy
a optické metody**

Příloha bakalářské práce

Brno 2008

Vedoucí práce:
Mgr. Hana Cídllová, Dr.

Autor práce:
Šárka Kabátková

Obsah

7. Disperzní soustavy	4
7.1 Typy a charakteristiky disperzních soustav	4
7.2 Tvar dispergovaných částic	4
7.3 Disperzní soustava	5
7.4 Typy disperzních soustav podle fází	5
7.5 Koloidní roztoky	5
7.6 Příprava a vlastnosti koloidních roztoků	6
a) Fázové koloidy	6
b) Molekulární koloidy	7
7.7 Brownův pohyb	7
7.8 Tyndallův jev	7
7.9 Frakcionace	8
Sedimentace	8
Frakcionační zařízení podle Kopeckého	9
Elektroforéza	9
Molekulová síta	10
Membránová filtrace	10
7.11 Emulze a pěny	11
7.12 Aerodisperze	11
Přirozená mlha	11
Komplexní aerosoly	11
Aerodisperze a životní prostředí	11
8. Optické metody	12
8.1 Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod	12
8.2 Refraktometrie	12
8.3 Polarimetrie	15
8.4 Molekulová spektra	17
Obecné zákonitosti	17
Rotační spektra	18
Vibrační spektra (vibračně-rotační spektra)	20
Elektronová spektra (absorpční spektrofotometrie)	21
8.5 Fluorescenční analýza	24
8.6 Nefelometrie a turbidimetrie	26
8.7 Nukleární magnetická rezonance NMR	26
Seznam konstant	29
Seznam obrázků	29
Seznam tabulek	29

7. Disperzní soustavy

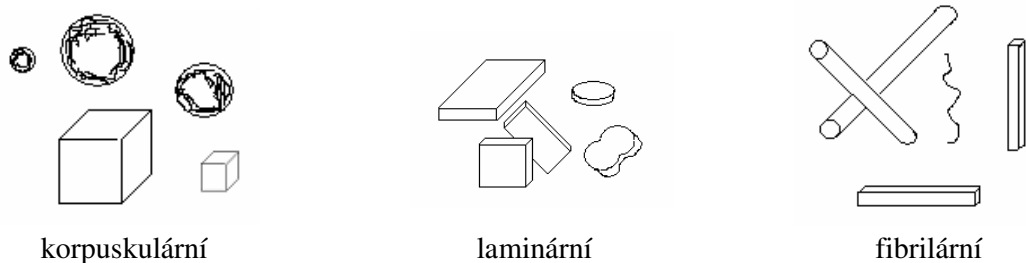
Jde o takové typy dvoufázových a vícefázových soustav, kde jedna fáze je velmi jemně rozptýlená (dispergovaná) ve fázi druhé (dispergující) tak, že tvoří mikroskopické až submikroskopické objekty.

7.1 Typy a charakteristiky disperzních soustav

Typ disperze	molekulární	mikrodisperze	hrubá
Charakteristický rozměr částic	< 1 nm	1-500 nm	> 500 nm
Označení	pravý roztok	koloidní roztok	—
Pozorovatelnost částic	ne	elektronový mikroskop	mikroskop, oko
Odfiltrování částic	ne	jen tzv. ultrafiltrem	filtrem
Osmotický tlak	velký	malý	zanedbatelný
Difúze	snadno	pomalu	ne
Příklad částic	NH ₃ , glukóza	koloidní zlato, viry	červené krvinky, bakterie aj.

Tab. 7. 1: Typy disperzních soustav podle velikosti částic.

7.2 Tvar dispergovaných částic



Obr. 7. 1: Typy dispergovaných částic podle tvaru.

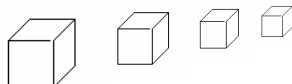
7.3 Disperzní soustava

- monodisperzní



Částice jsou stejně (téměř stejně) velké. Vzniká jen uměle za příznivých podmínek, nebo tzv. frakcionací (viz dále).

- polydisperzní



Částice mají různé velikosti. Vzniká poměrně snadno v přírodě i v laboratoři.

7.4 Typy disperzních soustav podle fází

fáze dispergovaná / fáze dispergující	plyn	kapalina	pevná látka
plyn	–	mlha	dým
kapalina	pěna	emulze	koloidní roztok, gel, suspenze
pevná látka	nemá zvláštní název		

Tab. 7. 2: Typy disperzních soustav podle fází.

7.5 Koloidní roztoky

typ koloidních roztoků	fázové	molekulární
počet fází	> 1	1
název soustavy	heterogenní	homogenní
stálost koloidu	malá	velká
vzniká	kondenzací nebo dispergací	rozpuštěním
stabilizován je	adsorbovanými ionty	solvátovým obalem
koagulace probíhá	nevratně	vratně
koagulace se uskuteční	přídatkem soli	záměnou rozpouštědla, vysolením
příklady	Fe(OH) ₃ , As ₂ S ₃ , S ve vodě	roztok klišu nebo želatiny ve vodě

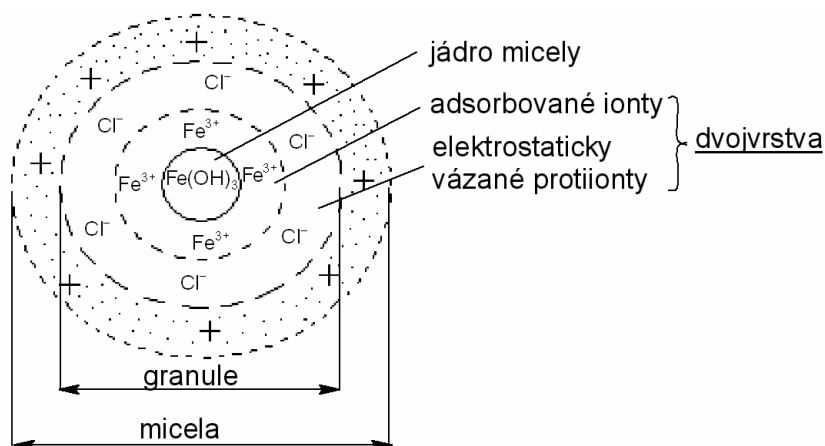
Tab. 7. 3: Charakteristika koloidních roztoků.

7.6 Příprava a vlastnosti koloidních roztoků

a) Fázové koloidy

- vznikají disperzací z pevné fáze nebo hrubých disperzí (= drcení, mletí, působení ultrazvuku,...)
- kondenzací z pravých roztoků (chemické srážení,...)

Útvary tvořené částicemi fázového koloidu:



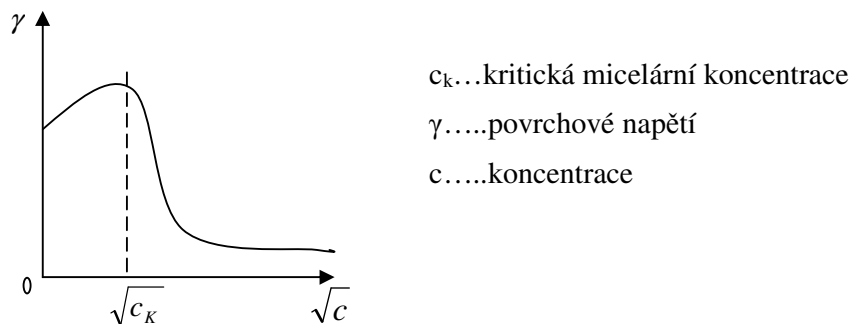
jádro + dvojrstva = granule

granule + přilehlá vrstva roztoku s dalšími protiionty = micela

Obr. 7. 2: Struktura částic u fázových koloidů.

Je-li v roztoku nižší koncentrace dispergované látky než c_k (*kritická micelární koncentrace*), micely nevznikají. Ionty v roztoku jsou volně pohyblivé a elektrická vodivost roztoku je „dobrá“. Při překročení *kritické micelární koncentrace* c_k vznikají micely a vážou v sobě ionty. Ty se tím stávají málo pohyblivými a elektrická vodivost roztoku při vzniku micel prudce klesá (Obr. 7. 3).

Podobně se při překročení c_k mění i jiné fyzikální vlastnosti roztoku, např. povrchové napětí.



Obr. 7. 3: Závislost povrchového napětí v roztoku na koncentraci látky schopné tvořit micely.

b) Molekulární koloidy

- vznik rozpouštěním vysokomolekulárních organických látek, např. bílkovin, nukleových kyselin, polysacharidů, kaučuků, polyesterů,...

Struktura částic: podobná jako u fázových koloidů: jádro, granule, micela

náboj jádra: ionizované funkční skupiny: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$,...

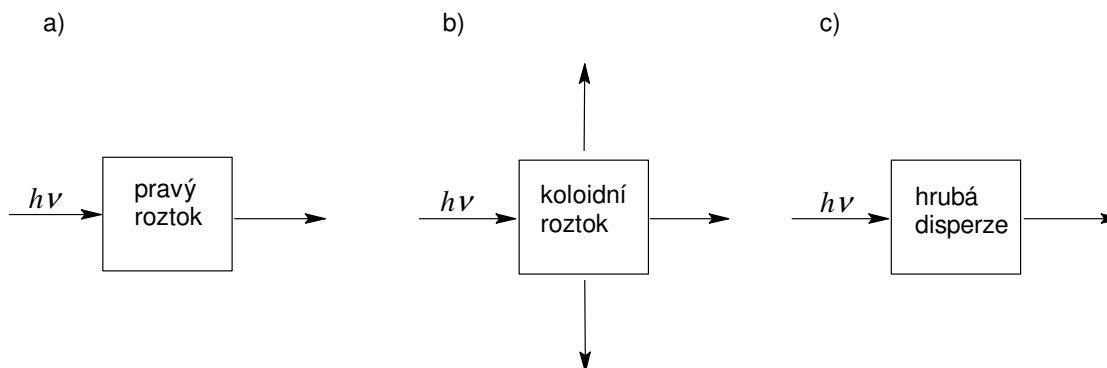
obal jádra: solvátový (=molekuly rozpouštědla)

7.7 Brownův pohyb

= neustálé nepravidelné pohyby vykonávané koloidními částicemi (objevil Brown na zrnkách pylu ve vodě). Intenzita pohybu roste s teplotou a se zmenšujícími se rozměry částic. Růst viskozity prostředí tento pohyb tlumí.

Brownův pohyb lze pozorovat např. v tzv. ultramikroskopu.

Toto zařízení využívá **Tyndallův jev** = rozptyl světla na koloidních částicích.

7.8 Tyndallův jev

Obr. 7. 4: Interakce světla s různými typy disperzních soustav.

Z obr. 7. 4 plyne, že koloidní roztok „svítí“ i ve směru kolmém ke směru dopadajícího paprsku. Tento jev se nazývá „**Tyndallův jev**“. Koloidní částice pak lze pozorovat jako zářící body na temném pozadí (v ultramikroskopu). Kromě toho existuje i jiný mechanismus vzniku rozptylu světla (tzv. **Rayleighův rozptyl** a tzv. Ravanův rozptyl), který s Tyndallovým jevem nemá nic společného.

7.9 Frakcionace

- a) Sedimentace
- b) Frakcionace dle Kopeckého
- c) Elektroforéza
- d) Molekulová síta
- e) Membránová filtrace

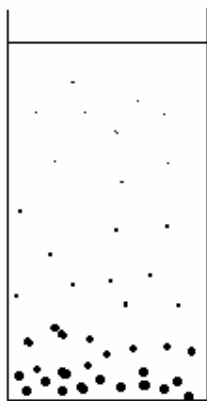
Sedimentace

Na částice při sedimentaci působí tyto síly:

- 1) gravitační síla (odstředivá síla v centrifuze)
- 2) brzdící síla (\rightarrow Stokesův zákon)
- 3) Archimedova síla
- 4) Osmotická síla (\rightarrow difúze)

Jsou-li sedimentující částice **malé** a **těžké**, jsou síly 2-4 zanedbatelně malé proti síle gravitační \rightarrow částice spadnou na dno nádoby.

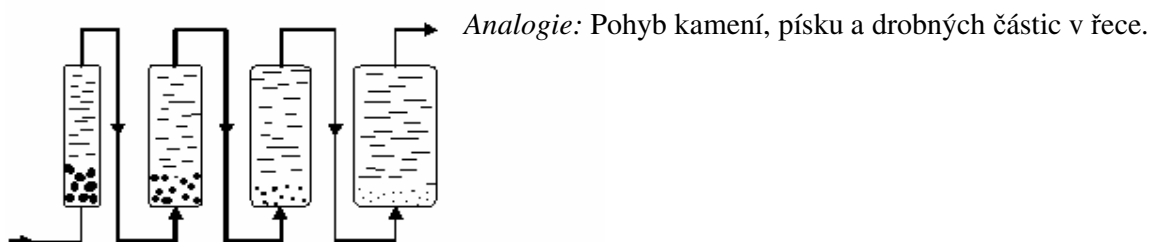
Jsou-li sedimentující částice **velké** a **lehké**, budou síly 2-4 srovnatelné se silou gravitační a částice zůstanou „plavat“ v roztoku. Mezi všemi silami se ustaví rovnováha. Nastane tzv. **sedimentační rovnováha** (Obr. 7. 5).



Pokud je v koloidním roztoku směs částic o různých rozměrech nebo hmotnostech, budou se při sedimentační rovnováze každé částice nacházet v takové výšce, která jim „vyhovuje“ (na tom je založen jeden z principů frakcionace polydisperzních směsí).

Obr. 7. 5: Poloha různých částic v koloidním roztoku při sedimentační rovnováze.

Frakcionační zařízení podle Kopeckého



Obr. 7. 6: Schéma zařízení pro frakcionaci hrubých disperzí podle Kopeckého.

Elektroforéza

Na každém fázovém rozhraní vždy vzniká určitý potenciálový rozdíl $\Delta \varphi$ (viz kapitola Elektrochemie).

Z toho plyne, že:

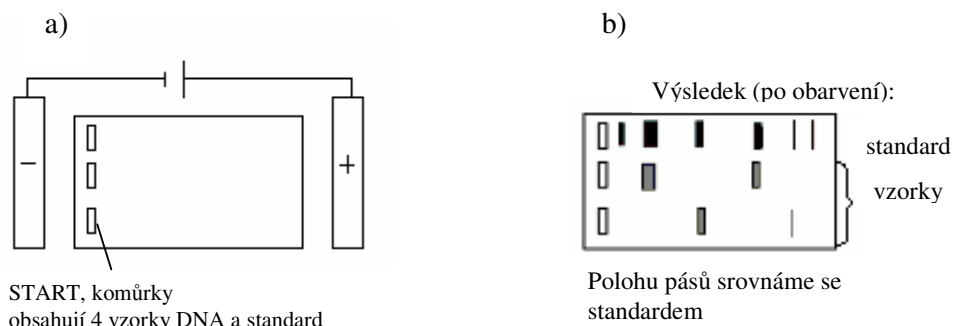
- 1) dispergované částice (tuhé) mají jiný elektrický potenciál než fáze dispergující (kapalina) \Rightarrow po aplikaci elektrického pole se tuhé částice pohybují jinam než kapalina
- 2) kapalina v kapiláře má jiný elektrický potenciál než kapilára \Rightarrow po aplikaci elektrického pole se kapalina v kapiláře začne pohybovat

Z výše uvedených důvodů dochází k tzv. elektrokinetickým jevům:

- **Elektroosmóza:** Prochází-li elektrický proud kapalinou v kapiláře, je tato kapalina uvedena do pohybu.
- **Potenciál proudění:** Je-li roztok elektrolytu protlačován kapilárou, vzniká na opačných koncích roztoku (tj. mezi oběma konci kapiláry) elektrické napětí.
- **Elektroforéza:** Je-li na koloidní roztok vloženo elektrické napětí, dojde k pohybu dispergovaných částic.
- **Sedimentační potenciál:** Jsou-li dispergované částice uvedeny do uspořádaného pohybu (např. sedimentací), vznikne na koncích sloupce kapaliny s těmito částicemi elektrické napětí.

Využití elektroforézy

Příklad: Oddělení různě velkých molekul DNA: povrchová hustota náboje všech molekul DNA je přibližně stejná (kladný náboj \Rightarrow směr pohybu od záporné ke kladné elektrodě), avšak větší molekuly jsou méně pohyblivé, proto zůstanou blíže u startu.



Obr. 7. 7: Elektroforéza DNA.

- a) Experimentální uspořádání DNA.
- b) Výsledek elektroforézy.

Molekulová síta

jsou polymerní látky (gely, hlinitokřemičitany - zeolity) s pórovitou strukturou nebo dutinami, dělicí látky podle jejich tvaru a velikosti.

Gely

se využívají např. v tzv. **gelové chromatografii**. Při ní stacionární fází je polymerní gel pravidelného prostorového uspořádání, mobilní fází je kapalina. Složky se dělí na základě rozdílné velikosti molekul. Látky, jejichž molekuly jsou větší než průměr pórů v gelu, nemohou do něj proniknout a postupují vpřed s mobilní fází. Menší molekuly pronikají do prostorových „ok“ a jejich pohyb se zpomaluje.

Zeolity

se využívají též. k **čištění** (např. sušení) **rozpouštědel**. Mají krystalovou mřížku tvořící definované dutiny, které mají pro jednotlivé druhy molekulových sít charakteristický rozměr, do nich se selektivně vážou malé molekuly (kromě vody např. i methanol apod.). Jejich výhodou je vysoká kapacita, možnost jejich regenerace vyžeháním, a vysoká chemická inertnost. Právě jejich inertnost umožňuje vysušení rozpouštědel nasypáním vyžehnaného molekulového síta do láhve s rozpouštědlem a delším stáním.

Membránová filtrace

Vyrábějí se filtry s různou velikostí pórů. Více viz studijní materiál pro předmět laboratorní technika, viz stránky <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/soubory/FisherSci.pdf>, str. 128 a následující.

7.11 Emulze a pěny

- nestálé, stabilizují se tzv. emulgátory a pěnotvornými činidly (tj. pomocí mýdel, saponátů, molekulárních koloidů, ...)

Př.: Ztuhovač šlehačky = molekulární koloid

Flotace

je technologický proces využívaný k čištění nebo oddělování různých hornin, rud,...

Provedení: Do suspenze pevné látky se pod tlakem přivádí vzduch. Za přítomnosti vhodných smáčedel ulpínají vzduchové bublinky jen na vybraném druhu částic, které unášejí vzhůru k hladině. Tam jsou mechanicky oddělovány od zbylé disperze. Metoda je vhodná pro drahé materiály, kterých je v rozdrčeném materiálu málo (např. zlato, platina,...).

7.12 Aerodisperze

(mlhy, dýmy)

Přírozená mlha při 5 °C má většinu vodních kapiček s průměrem 40 μm. Menší kapičky jsou nestabilní (spojují se na větší), větší kapičky sedimentují (děšť).

Komplexní aerosoly

a) mlha s charakterem dýmu (na kapičkách vody se zachytil prach)



b) dým s charakterem mlhy (prach je obalen vrstvičkou vody)



Aerodisperze a životní prostředí

vznik aerodisperzí

- přírodně (mraky, větrem zviřený prach, popel ze sopečných výbuchů,...)
- lidskou činností (emise průmyslového odpadu, dopravní prostředky – prach, spaliny,...)

Prachy a dýmy = příčina chorob (silikóza, alergie,...)

Exhalace SO₂: působením slunečního záření $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, pak $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

⇒ „prší H₂SO₄“ – silně agresivní děšť či mlha

CO, CO₂, SO₂, SO₃ + vzdušná vlhkost = „**reduktivní**“ smog

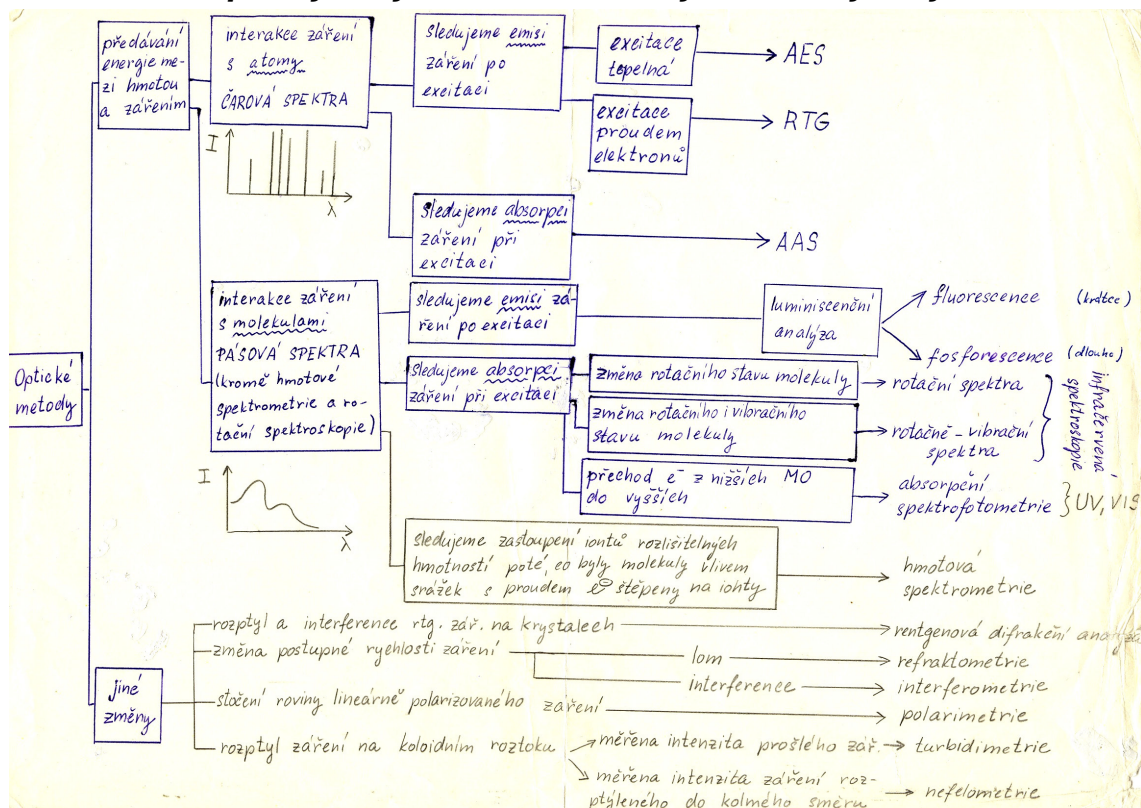
oxidy dusíku, O₃, vzdušná vlhkost, prach = „**oxidativní**“ smog

Zachycení plynných exhalátů: kapalné absorbéry

Zachycení dýmů, popílku: mechanické a elektromechanické filtry

8. Optické metody

8.1 Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod



Obr. 8. 1: Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod

8.2 Refraktometrie

Založena na měření indexu lomu n

Index lomu = fyzikální veličina definovaná jako poměr rychlosti světla ve vakuu c k rychlosti světla v měřené látce v

$$n = \frac{c}{v}$$

(8.1)

n index lomu

c rychlost světla ve vakuu

v rychlost světla v měřené látce

Měření indexu lomu: přístroj: refraktometr

Velikost indexu lomu pro danou látku závisí na teplotě a vlnové délce λ světelného záření.

Význam symbolů v zápise indexu lomu

Příklad: $n_{589,3}^{25}$

Symbole znamenají že: index lomu byl měřen při teplotě 25 °C a vlnové délce 589,3 nm (sodíková výbojka, značka D $\Rightarrow n_D^{25}$)

Závislost $n = f(w)$, kde w je hmotnostní zlomek jedné složky je pro dvojsložkové směsi **nelineární**.

Proto byla zavedena tzv. specifická refrakce **r**:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (8.2)$$

r specifická refrakce

ρ hustota směsi (= měřeného vzorku) g cm^{-3}

n index lomu

Závislost $r = f(\rho)$ je **lineární** (Obr. 8. 2).

Závislost $n = f(w)$ není **lineární**.

Molární refrakce **R**:

$$R = rM \quad (8.3)$$

Rmolární refrakce ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

r specifická refrakce

Mrelativní molekulová hmotnost čisté látky (g mol^{-1})

Specifická refrakce pro směs dvou látek:

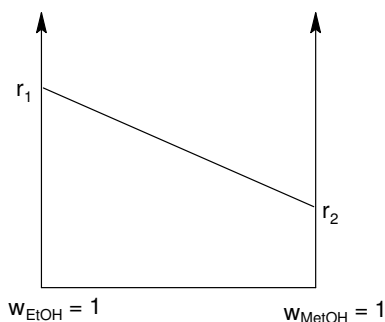
$$r = r_1 w_1 + r_2 w_2 \quad (8.4)$$

r_1 specifická refrakce 1. čisté látky

r_2 specifická refrakce 2. čisté látky

w_1 hmotnostní zlomek 1. látky ve směsi

w_2 hmotnostní zlomek 2. látky ve směsi



Obr. 8. 2: Závislost specifické refrakce čisté látky na hmotnostním zlomku látky ve směsi.

Hodnotu molární refrakce čisté látky je možno zjistit:

- a) z tabelované nebo měřené **hustoty** a **indexu lomu**

Příklad:

Určete molární refrakci H_2O .

H_2O : $M = 18,0153 \text{ g mol}^{-1}$, $n^{25} = 1,3325$, $\rho = 0,99705 \text{ g cm}^{-3}$

Řešení:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

$$R = \frac{1,3325^2 - 1}{1,3325^2 + 2} \frac{18,0153}{0,99705} = \underline{\underline{3,712 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Molární refrakce H_2O činí $3,712 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

- b) z tabelovaných **molárních refrakcí** např. molárních atomových refrakcí

Příklad:

Určete molární refrakci H_2O .

H_2O : $R(H) = 1,100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$R(-O-) = 1,525 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

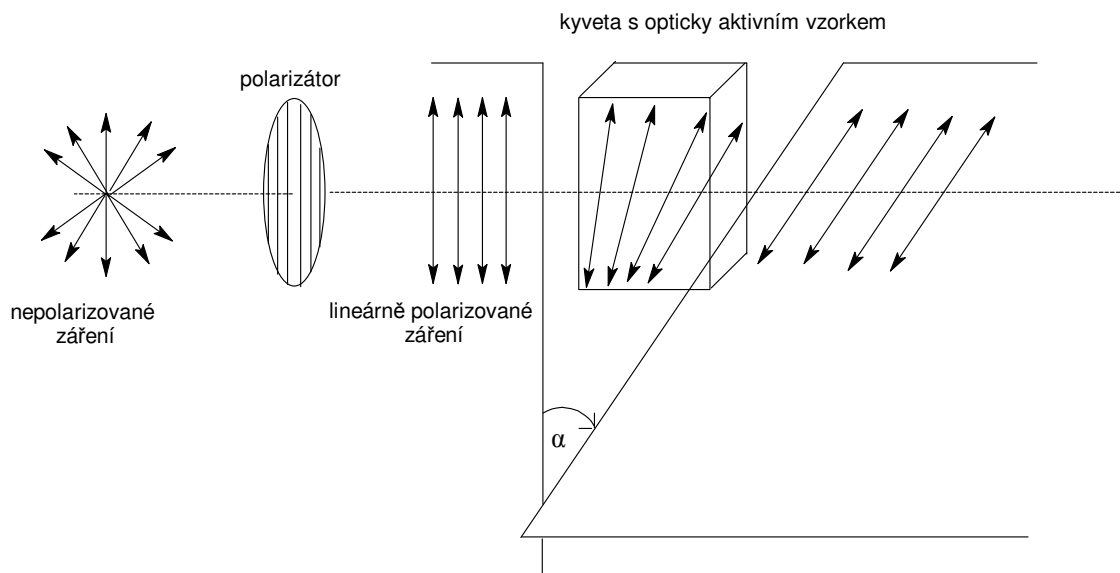
Řešení:

$$R(H_2O) = 2 \cdot R(H) + R(-O-)$$

$$R(H_2O) = 2 \cdot 1,1 + 1,525 = \underline{\underline{3,725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Molární refrakce H_2O činí $3,712 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

8.3 Polarimetrie



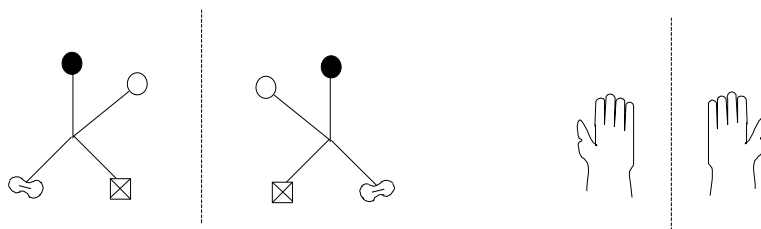
Obr. 8. 3: Chování záření při průchodu opticky aktivním vzorkem.

Z Obr. 8. 3 plyne, že při průchodu lineárně polarizovaného záření opticky aktivním vzorkem dojde ke stočení roviny lineárně polarizovaného světla o úhel α .

Polarimetrie je metoda založená na měření tohoto úhlu α . Pro roztok dané látky o dané koncentraci závisí na teplotě a vlnové délce: α'_λ (význam údajů λ , t je stejný jako u index lomu).

Nutná podmínka optické aktivity: Prostorový model molekuly nesmí být možné žádným přesunem v prostoru převést na jeho zrcadlový obraz (= vztah pravé a levé dlaně).

Řecky „chiros“ = dlaň \Rightarrow popsaná vlastnost molekul = **chiralita**.



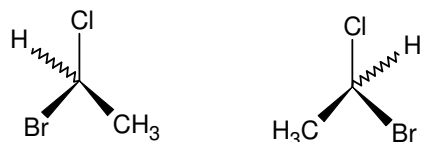
Obr. 8. 4: Příklady chirálních objektů.

Má-li být látka opticky aktivní, pak její molekuly nesmí mít střed symetrie ani rovinu symetrie.

8. Optické metody

Opticky aktivní jsou některé organické látky obsahující tzv. asymetrický atom (C, N, P, S, As...). Je-li asymetrických atomů v molekule *víc*, *nemusí* být látka opticky aktivní, ale může.

Opticky aktivní látky s *jedním* centrem chiralítity mohou existovat ve dvou izomerních formách, tzv. **optické antipody** – liší se pouze prostorovým uspořádáním atomů v molekule a směrem stáčení roviny lineárně polarizovaného světla. Všechny ostatní fyzikální vlastnosti mají shodné.



Obr. 8. 5: Optické antipody.

Ekvimolární směs obou optických antipodů = **racemická směs** – rovinu polarizovaného světla nestáčí.

Velikost optické otáčivosti

Pro naměřený úhel α'_λ (= optická otáčivost vzorku) platí:

- a) pro soustavu obsahující **jednu opticky aktivní látku**:

$$\alpha_{\lambda,i}^t = [\alpha]_{\lambda,i}^t \cdot \ell c_{m,i} \quad (8.5)$$

$[\alpha]_\lambda^t$... specifická optická otáčivost

ℓ délka optické dráhy (cm)

$c_{m,i}$ hmotnostní koncentrace i-té složky v roztoku

$$c_{m,i} = \frac{m_i}{V} \quad (8.6)$$

m_i hmotnost i-té složky v roztoku

V objem roztoku

- b) pro roztok **více opticky aktivních látek**:

$$\alpha_\lambda^t = \sum_i \alpha_{\lambda,i}^t \quad (8.7)$$

α_λ^t optická otáčivost pro roztok obsahující současně více opticky aktivních látek

$\alpha_{\lambda,i}^t$ optická otáčivost i-té opticky aktivní látky v roztoku

8.4 Molekulová spektra

Obecné zákonitosti

Molekulová spektroskopie: studuje interakci molekul s elektromagnetickým zářením. Poskytuje informace o struktuře molekul, navazuje na kvantovou mechaniku.

Elektromagnetické záření

nahlížíme dualisticky tj. současně

a) jako vlnění

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

(8. 8)

ν kmitočet (frekvence)

c rychlost světla ve vakuu

λ vlnová délka

b) jako proud částic (fotonů)

Interakce elektromagnetického záření s molekulami

Atomy a molekuly existují v diskrétních energetických stavech. Při přechodech mezi těmito stavy dochází k pohlcování (absorpci) nebo uvolňování (emisi) energie ve formě fotonů. Pro absorpci či emisi energie ve formě elektromagnetického záření platí:

$$\Delta E = h\nu$$

(8. 9)

ΔE energie jednoho fotonu a současně energetický rozdíl mezi dvojicí energetických hladin, mezi kterými přeskakoval elektron

h Planckova konstanta

ν frekvence absorbovaného nebo emitovaného záření

Celkovou změnu energie molekuly můžeme rozložit na příspěvek elektronový, vibrační a rotační:

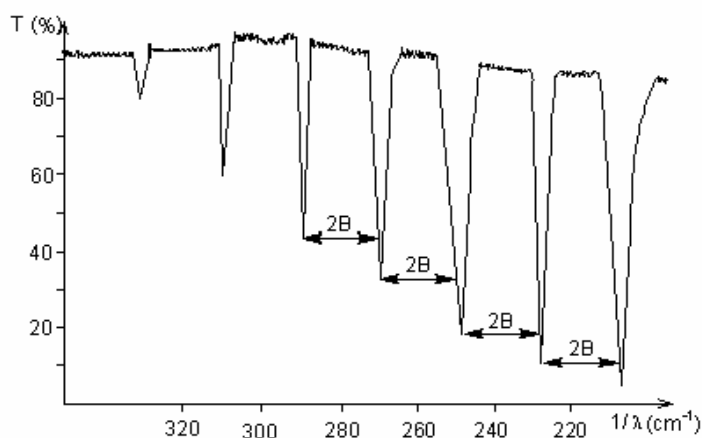
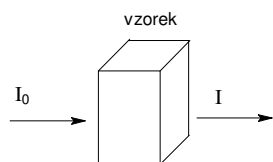
$$\Delta E = \Delta E_{EL} + \Delta E_{VIB} + \Delta E_{ROT}$$

$$\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$$

(8. 10)

Rotační spektra

(IR = v infračervené oblasti)

 $\Delta E_{\text{ROT}} \rightarrow$ změny způsobu rotace molekuly ΔE_{ROT} je malé \Rightarrow vlnová délka je velká \Rightarrow rotační spektrum se projevuje v infračervené oblasti**Nutná podmínka vzniku rotačního spektra:** $\vec{\mu} \neq 0$ $\vec{\mu}$...dipólový moment studovaných molekulZ podmínky $\vec{\mu} \neq 0$ plyne, že: H_2 ...nemá rotační spektrum, $\vec{\mu}_{\text{H}_2} = 0$ HCl ...má rotační spektrum, $\vec{\mu}_{\text{HCl}} \neq 0$ **Obr. 8. 6:** Rotačního spektrum H^{35}Cl .**B**.....rotační konstanta molekuly**T**...transmittance λ ...vlnová délka**Transmittance:**

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$$

(8. 11)

 I_0intenzita záření vstupujícího do vzorku I intenzita záření vystupujícího ze vzorku

Pro vzdálenost dvou čar v rotačním spektru platí:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 2B} \quad (8.12)$$

B.....rotační konstanta molekuly

λ vlnová délka

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (8.13)$$

h..... Planckova konstanta

c..... rychlost světla ve vakuu

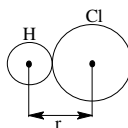
I..... moment setrvačnosti molekuly

$$\text{Pro HCl: } I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot r^2 \quad (8.14)$$

m_H hmotnost H

m_{Cl} hmotnost Cl

r..... vzdálenost atomů



Z naměřené hodnoty B a známých hmotností atomů lze vypočítat vzdálenost atomů.

IR rotační spektroskopie je nejpřesnější metoda určování meziatomových vzdáleností.

Příklad:

Pro HCl bylo zjištěno: $B = 10,5922 \text{ cm}^{-1} = 1059,22 \text{ m}^{-1}$, $A_r(H) = 1,008$, $A_r(Cl) = 35,453$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-24} \text{ J s}$. Určete vzdálenost atomů H — Cl.

Řešení:

Využijeme vztahy č. 8. 13 a 8.14

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 B c} = 2,64 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$m_H = \frac{A_r(H)}{N_A} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad m_{HCl} = 5,887 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot r^2 \Rightarrow 2,64 \cdot 10^{-47} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \cdot 5,887 \cdot 10^{-26}}{1,674 \cdot 10^{-27} + 5,887 \cdot 10^{-26}} \cdot r^2$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}; 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad r = \frac{1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{1,2745 \text{ \AA}}$$

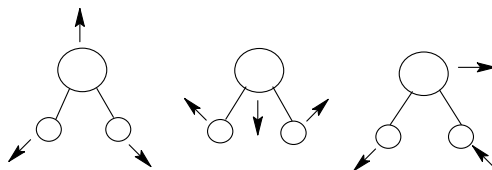
Vzdálenost středu atomu H od středu atomu Cl je rovna $1,2645 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Vibrační spektra (vibračně-rotační spektra)

(IR = v infračervené oblasti)

Vznik a tvar vibračně-rotačních spekter

$\Delta E_{\text{VIB}} \gg \Delta E_{\text{ROT}}$: Dodáme-li molekule tolik energie, aby mohla měnit své vibrační stavy, má dost energie i na změny rotačních stavů. Vzniklá spektra v sobě pak sčítají oba efekty \Rightarrow neexistují čistě vibrační spektra. Mluvíme o *vibračně-rotačních spektrech*. Různé způsoby vibrace atomů v molekule H_2O (Obr. 8. 7).

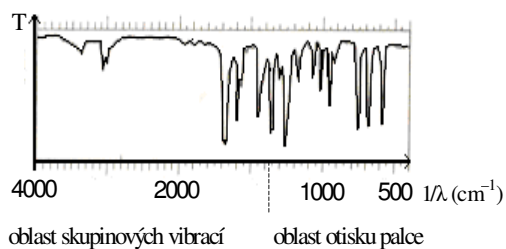
**Obr. 8. 7:** Různé druhy vibrace v molekule H_2O .

Nutná podmínka vzniku vibračních spekter:

$$\boxed{\bar{\mu} \neq 0} \quad \bar{\mu} \dots \text{dipólový moment zkoumané molekuly}$$

Interpretace vibračně-rotačních spekter

- rozlišujeme – oblast skupinových vibrací ($4000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$)
- oblast otisku palce (pod 1100 cm^{-1})

**Obr. 8. 8:** Příklad vibračně-rotačního spektra s vyznačením oblasti skupinových vibrací a oblasti otisku palce.

Oblast skupinových vibrací: je zde málo pásů. Podle tabulek je možno jednotlivé pásy přiřadit funkčním skupinám.

$$\text{Příklad: } -\text{OH: } \frac{1}{\lambda} \in (3500; 3000) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{CH} \equiv \text{CH: } \frac{1}{\lambda} \in (2400; 2100) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{C} = \text{O: } \frac{1}{\lambda} \in (1850; 1650) \text{ cm}^{-1}$$

Jednotlivé signály v oblasti skupinových vibrací slouží k důkazu funkčních skupin (organická kvalitativní analýza).

Oblast otisku palce: složité spektrum, mnoho pásů. V tzv. atlase spekter najdeme látku, která má stejné spektrum (otisk palce): slouží k jednoznačné identifikaci látek.

Provedení měření: Kyveta = problém. Musí co nejméně absorbovat IR záření. Používají se kyvety z NaCl, KBr, AgCl – ale nesmí být rozpouštědlem voda (NaCl a KBr jsou ve vodě dobře rozpustné).

Elektronová spektra (absorpční spektrofotometrie)

(UV = v ultrafialové oblasti, VIS = ve viditelném světle)

Vznik spekter a obecné zákonitosti

Elektronová spektra jsou způsobena přeskoky elektronů mezi různými orbitály. Energie k tomu potřebná je velmi velká \Rightarrow efekty nastávají u krátkých vlnových délek (viditelné a ultrafialové světlo).

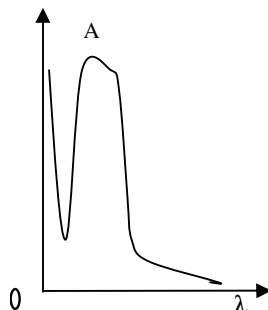
Protože $\Delta E_{\text{EL}} \gg \Delta E_{\text{VIB}} \gg \Delta E_{\text{ROT}}$ nastávají všechny 3 efekty (elektronové přeskoky, vibrace, rotace) současně \Rightarrow spektra jsou „rozmazaná“, ne ostrá jako v IR oblasti. Srovnej Obr. 8. 9 proti Obr. 8. 8 a Obr. 8. 6.

$$A = -\log T$$

(8. 15)

T.....transmittance

A.....absorbance



Obr. 8. 9: Příklad absorpčního elektronového spektra.

Platí Lambertův-Beerův zákon:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell c$$

(8. 16)

ε_{λ}molární absorpční koeficient (= tabelovaná konstanta pro danou látku) – závisí na vlnové délce ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)

ℓ optická dráha (cm) = tloušťka květy

clátková koncentrace sledované látky v roztoku (mol dm^{-3})

A_{λ} absorbance při vlnové délce λ (bezrozměrné číslo)

Formulace Lambertova-Beerova zákona pro směs více látek:

$$A_{\lambda} \ell \sum_i (\varepsilon_{\lambda,i} c_i) = \sum_i A_{\lambda,i}$$

(8. 17)

A_{λ} absorbance při vlnové délce λ (bezrozměrné číslo)

ℓ optická dráha (cm) = tloušťka květy

$\varepsilon_{\lambda,i}$molární absorpční koeficient i-té složky v roztoku (= tabelovaná konstanta pro danou látku) – závisí na vlnové délce ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)

clátková koncentrace i-té složky v roztoku (mol dm^{-3})

Přehled přístrojů pro měření elektronových spekter

Spektrometr – obecně přístroj na záznam jakýchkoliv spekter. Různé typy spektrometrů se používají např. v těchto analytických metodách: hmotnostní spektrometrie (MS), atomová absorpční spektrometrie (AAS), infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), nukleární magnetická rezonance (NMR), ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV/VIS).

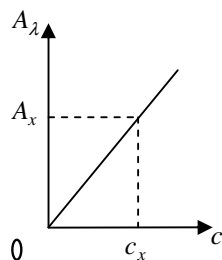
Spektrofotometr – význam je zúžen jenom na ty přístroje, které pracují se zdrojem světla (FTIR, UV/VIS). Přístroj obsahuje monochromátor, který rozkládá světlo na monochromatické záření s plynule nastavitelnou vlnovou délkou.

Fotometr – jednoduchý přístroj, který neobsahuje monochromátor, ale pouze barevné filtry. Měření je tedy umožněno jen při diskretních vlnových délkách, daných vestavěnými filtry. Záleží na počtu filtrů, při kolika vlnových délkách je možno měřit.

Kolorimetr – je fotometr speciálně určený jen pro měření barvy, často má jen tři širokopásmové filtry (modrý, zelený a červený), „vidí“ podobně jako lidské oko. Slouží k porovnávání barvy vzorku s barvou standardu.

Aplikace absorpční spektrofotometrie

- 1) Kvalitativní analýza
- naměřené spektrum porovnáme se spektry známých látek (moc se nepoužívá)
- 2) Kvantitativní analýza
 - a) pomocí kalibrace (nepotřebujeme znát ϵ_λ) – postup viz Obr. 8. 10:

**Obr. 8. 10: Určení koncentrace vzorku pomocí kalibrace při absorpční spektrofotometrii.**

- b) pomocí vztahu $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$
Hodnotu ϵ_λ zjistíme z literatury, nepotřebujeme kalibrační křivku. Tento postup používáme v případě, že máme málo vzorku a nemůžeme kalibraci provést.

Příklad:

DNA označována poly d(A-T) má $\epsilon_{260\text{ nm}} = 6640\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3$ [cena 1 g poly d(A-T)* je 4 000 000 Kč]. Určete látkovou koncentraci roztoku uvedené látky, je-li absorbance tohoto roztoku při 260 nm v 1 cm květi $A_{260\text{ nm}} (1\text{ cm}) = 0,700$.

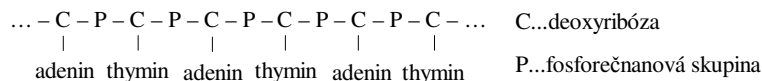
Řešení:

$$A_{260} = \epsilon_{260} \ell c$$

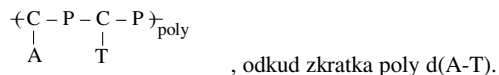
$$0,700 = 6640 \cdot 1 \cdot c \Rightarrow \underline{\underline{c = 1,054 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}}}$$

Látková koncentrace roztoku je $1,054 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$.

* poly d(A-T) je synteticky připravený polydeoxyribonukleotid(= uměle vytvořený fragment DNA).



Zkráceně lze totéž zapsat s následující primární strukturou:



8.5 Fluorescenční analýza

Nejprve si připomeneme, jakými způsoby může být využita energie absorbovaná (=pohlčená) při ozáření vzorku:

Vzorek ozáříme světlem. Ten absorbuje záření o určité vlnové délce (a odpovídající energii). S tím je spojen vznik absorpčního spektra (viz předchozí výklad). Přijatou energii pak vzorek opět odevzdá do okolí některým z následujících způsobů:

- ve formě tepelné energie (vzorek se zahřeje)
- energie se využije na disociaci vazeb (→ fotochemické reakce)
- ve formě světelné energie.

Mohou nastat i různé kombinace výše uvedených jevů:

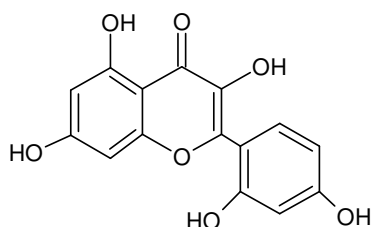
- světlo je částečně absorbováno a částečně rozptýleno na kalném koloidním roztoku → nefelometrie, turbidimetrie
- část energie přejde na teplo, zbytek je vzorkem vyzářen do všech stran (tedy i do směru kolmém ke směru vstupujícího záření). Toto emitované záření má nižší energii než záření vstupující a proto i delší vlnovou délku. Tomuto jevu říkáme **fluorescence**.

Fluorescence je jev, kdy se látka po ozáření sama stává zdrojem záření, ale o jiné vlnové délce než původní (existující) záření.

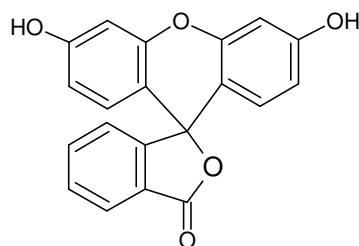
Fluoreskují zejména aromatické a heterocyklické sloučeniny se skupinami: – OH, – OCH₃, – N(CH₃)₂,...

Obr. 8. 11).

morin:



fluorescein:



Obr. 8. 11: Příklady fluoreskujících látek.

Zmenšují nebo znemožňují fluorescenci sloučeniny se skupinami: –NO₂, – CN, – COOH, – SO₃H, halogeny,...

Platí zákon podobný zákonu Lambertovu-Beerovu

$$\boxed{\phi_{F_{\lambda_2}} = k \epsilon_{\lambda_1} \ell c} \text{ platí pro } \epsilon_{\lambda_1} k c \leq 0,05 \quad (8.18)$$

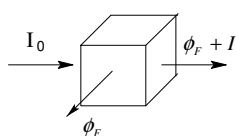
$\phi_{F_{\lambda_2}}$... fluorescenční zářivý tok při zvolené vlnové délce λ_2

k konstanta úměrnosti

ϵ_{λ_1} molární absorpční koeficient při vlnové délce λ_1

c látková koncentrace sledované látky v roztoku

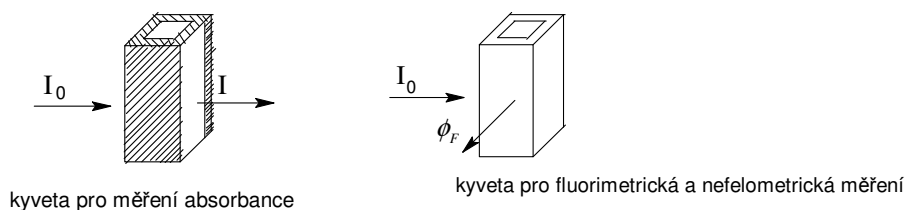
Využití fluorescenční analýzy: *kvantitativní analýza:*



Fluorescenční zářivý tok ϕ_F se měří v pravém úhlu ke směru dopadajícího excitujícího záření, aby nerušilo záření prošlé vzorkem.

Obr. 8. 12: Interakce světla se vzorkem při fluorescenčním měření.

Kyveta pro fluorescenční analýzu má všechna 4 okénka lesklá a vždy má čtvercový průřez (Obr. 8. 13).



kyveta pro měření absorbance

kyveta pro fluorimetrická a nefelometrická měření

Obr. 8. 13: Typy kyvet pro měření absorbance a fluorescence.

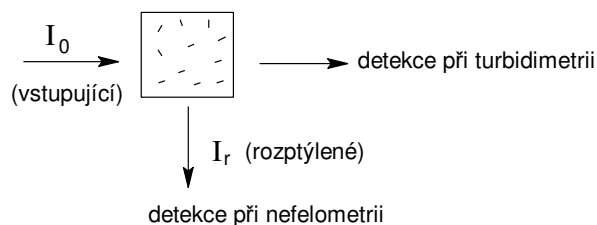
Příklady konkrétního využití fluorescenční analýzy:

Stanovení Al po reakci s morinem – zelená fluorescence

Stanovení chininu v prostředí H_2SO_4 – modrá fluorescence

8.6 Nefelometrie a turbidimetrie

Při průchodu záření jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem nastává na částech mikrod disperze rozptyl a záření je pozorovatelné i při bočním pozorování (= Tyndallův jev viz str. 7). Tato skutečnost se využívá při nefelometrických měřeních.



Obr. 8. 14: Chování záření při průchodu jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem.

Pro intenzitu detekovaného signálu platí vztah obdobný Lambertovu-Beerovu zákonu:

$$I_{r,\lambda} = \text{konst}_\lambda \ell c \quad (8. 19)$$

$I_{r,\lambda}$ intenzita vystupujícího záření (rozptýleného) při λ

konst_λ konstanta

ℓ optická dráha (cm) = tloušťka kyvety

c látková koncentrace sledované látky v roztoku

Uspořádání měření a kyvety jsou při nefelometrii stejné jako při fluorimetrii. Pro turbidimetrická měření postačuje stejné vybavení jako pro absorpční spektrofotometrie.

Příklad:

Stanovení chloridů: srážejí se pomocí AgNO_3 a tvoří pak jemný zákal.

8.7 Nukleární magnetická rezonance NMR

Vznik NMR spekter

NMR je nová, moderní, elegantní a velmi používaná metoda studia struktury látek.

Princip: Nejen elektrony, ale i **nukleony** (protony, neutrony) **rotují kolem vlastní osy**. Tento pohyb nazýváme **spin**.

Podle smyslu rotace (\curvearrowright , \curvearrowleft) nabývá spin hodnot $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$.

Pro uspořádání nukleonů v jádře platí podobné zákony jako pro uspořádání elektronů v elektronovém obalu: nukleony se také **párují** = tvoří dvojice s opačným spinem:



Taková nukleonová dvojice má nulový celkový spin.

Jen látky obsahující atomy s celkovým nenulovým spinem mají NMR spektra. Nenulový celkový spin mají jen jádra takových atomů, kde je lichý počet protonů nebo neutronů (nemohou se beze zbytku spárovat). Jedná se např. o atomy uvedené v Tab. 8. 1

atom (izotop)	celkový jaderný spin	zastoupení izotopu v přírodě	relativní citlivost NMR signálu
^1H (1p, 0n)	$\frac{1}{2}$	99,984%	0,9998
^{13}C (6p, 7n)	$\frac{1}{2}$	1,108%	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N (7p, 7n)	1	99,68%	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{31}P (15p, 16n)	$\frac{1}{2}$	100,0%	0,0663

Tab. 8. 1: Nejobvyklejší izotopy využívané v NMR.

!!Přírodní C (6p, 6n) NMR spektra neposkytuje!!

Při umístění látky do magnetického pole se spiny zorientují tak, aby vzorek měl co nejmenší energii. Při ozáření tohoto vzorku elektromagnetickým zářením o vhodné energii dojde k tzv. **rezonanci**: vzorek záření absorbuje a použije na změnu spinu jádra.

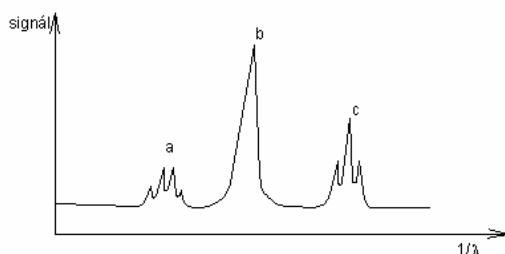
Atomy odlišných prvků rezonují při výrazně odlišných frekvencích (vlnových délkách) elektromagnetického záření.

Přístroje jsou proto konstruovány tak, že obvykle měří odděleně např.: ^1H -NMR spektra, ^{13}C -NMR spektra, ^{14}N -NMR spektra, ^{31}P -NMR spektra, ale ne více spekter současně.

Příklad základní interpretace ^1H -NMR spektra

Interpretaci ^1H -NMR spektra názorně předvedeme na následující úloze:

Máme sloučeninu o molekulovém vzorci $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ a známe její ^1H -NMR spektrum. Úkolem je zjistit její racionální vzorec.



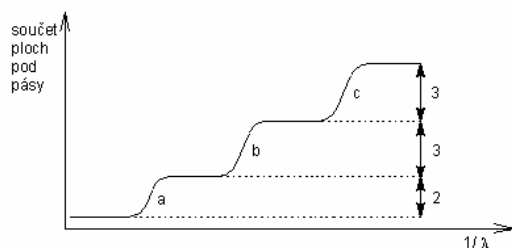
Obr. 8. 15: NMR – spektrum látky o molekulovém vzorci $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

8. Optické metody

Řešení:

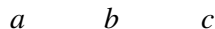
Sledujeme: počet pásů
polohu pásů
štěpení pásů
součet ploch pod pásy

Z grafu jsme zjistili, že součet ploch pod skupinami pásů „a“, „b“, „c“ je v poměru „a“ : „b“ : „c“ = 2 : 3 : 3. Tento údaj většinou přímo poskytne měřicí přístroj (Obr. 8. 16).



Obr. 8. 16: Integrální záznam z měřicího přístroje.
Výška vln je přímo úměrná ploše pod pásy (Obr. 8. 15).

Celkový počet atomů H v zadané sloučenině (8) se proto rozdělí do tří skupin obsahujících 2, 3 a 3 atomy H, v molekule tedy budou skupiny (– CH₂–, – CH₃–, – CH₃).



Signál „b“ není rozštěpený. Z toho plyne, že jedna skupina „b“(– CH₃) je vzdálená (izolovaná) od zbývajících skupin – CH₂–, – CH₃.

Signály „a“, „c“ jsou rozštěpené. Z toho lze usuzovat, že zbývajících skupin – CH₃–, – CH₂– jsou umístěny vedle sebe. Molekula proto vypadá přibližně takto: CH₃–CH₂–...–CH₃



Potřebujeme ještě zařadit jeden atom C a O (molekulový vzorec C₄H₈O), což je v daném případě možné už jen jako:



Vzorec sloučeniny je tedy: H₃C–CH₂–C–CH₃



U jednoho vzorku můžeme postupně změřit více druhů spekter (¹H, ¹³C, ¹⁴N, ³¹P) a při interpretaci využít získané informace.

Výhoda metody NMR: K interpretaci výsledků nepotřebujeme atlas spekter.

Seznam konstant

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Seznam obrázků

Obr. 7. 1: Typy dispergovaných částic podle tvaru.	4
Obr. 7. 2: Struktura částic u fázových koloidů.	6
Obr. 7. 3: Závislost povrchového napětí v roztoku na koncentraci látky schopné tvořit micely.	6
Obr. 7. 4: Interakce světla s různými typy disperzních soustav.	7
Obr. 7. 5: Poloha různých částic v koloidním roztoku při sedimentační rovnováze.	8
Obr. 7. 6: Schéma zařízení pro frakcionaci hrubých disperzí podle Kopeckého.	9
Obr. 7. 7: Elektroforéza DNA.	10
Obr. 8. 1: Přehled optických fyzikálně chemických a analytických metod.	12
Obr. 8. 2: Závislost specifické refrakce čisté látky na hmotnostním zlomku látky ve směsi. .	14
Obr. 8. 3: Chování záření při průchodu opticky aktivním vzorkem.	15
Obr. 8. 4: Příklady chirálních objektů.	15
Obr. 8. 5: Optické antipody.	16
Obr. 8. 6: Rotačního spektrum H^{35}Cl	18
Obr. 8. 7: Různé druhy vibrace v molekule H_2O	20
Obr. 8. 8: Příklad vibračně-rotačního spektra s vyznačením oblasti skupinových vibrací a oblasti otisku palce.	20
Obr. 8. 9: Příklad absorpčního elektronového spektra.	21
Obr. 8. 10: Určení koncentrace vzorku pomocí kalibrace při absorpční spektrofotometrii.	23
Obr. 8. 11: Příklady fluoreskujících látek.	24
Obr. 8. 12: Interakce světla se vzorkem při fluorescenčním měření.	25
Obr. 8. 13: Typy kyvet pro měření absorbance a fluorescence.	25
Obr. 8. 14: Chování záření při průchodu jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem.	26
Obr. 8. 15: NMR – spektrum látky o molekulovém vzorci $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	27
Obr. 8. 16: Integrovaný záznam z měřicího přístroje.	28

Seznam tabulek

Tab. 7. 1: Typy disperzních soustav podle velikosti částic.	4
Tab. 7. 2: Typy disperzních soustav podle fází.	5
Tab. 7. 3: Charakteristika koloidních roztoků.	5
Tab. 8. 1: Nejjobvyklejší izotopy využívané v NMR.	27

