

METODY ZALOŽENÉ NA ZMĚNĚ SMĚRU ZÁŘENÍ A STAČENÍ ROVINY POLARIZOVANĚHO SVĚTLA

- INTERFEROMETRIE
- REFRAKTOMETRIE
- POLARIMETRIE

REFRAKTOMETRIE

index lomu relativní $n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$

SNELLŮV ZÁKON
 α - úhel dopadu
 β - úhel lomu

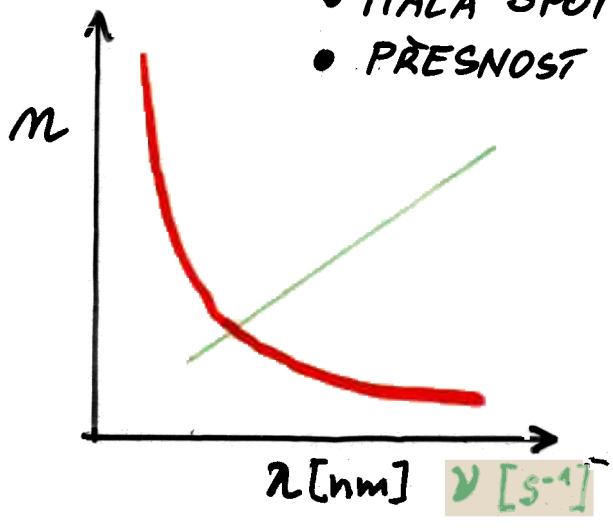
absolutní index lomu $N = \frac{c}{v} > 1$
 $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$n_{12} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{N_1}{N_2}$

$N = f(\text{hustoty } \rho) = f(\text{složení, } c)$

N - aditivní x možnost využití pro kvalitativní analýzu

- VÝHODY:
- JEDNODUCHOST
 - RYCHLOST
 - MALÁ SPOTŘEBA VZ.
 - PŘESNOST



INDEX LOMU ZÁVISÍ NA

- frekvenci zářeni
 $n \sim \nu$ n_{500}, n_D
 - teplotě t
 $\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n-1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t}$
- n_D^{25} - sodíkový dublet
 25°C

- tlaku (plyny)
 Přepočet na norm. podm.

REFRAKCE \times hustota látky je přímo úměrná funkci indexu lomu

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = k \cdot \rho \quad (\text{Lorenz-Lorentz})$$

k = měrná (specifická) refrakce

$R_m = M \cdot k$, molární refrakce

- složení > molekuly
- struktura

Refrakce je aditivní vlastnost hmoty

DISPERZE

• Měrná disperze $\delta = \frac{k_F - k_C}{\rho}$

rozdíl měrných refrakcí pro 2 vlnové délky
F, C - čáry vodíkového spektra
F \approx 486,1 nm
C \approx 656,3 nm

• Molární disperze

$$R_{mF} - R_{mC} = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right]$$

Refrakce a disperze - studium struktury org. molekul

REFRAKTOMETRY

1) PULFRICHŮV

- nemá kompenzaci disperze (nutné monochrom. světlo)
- lze měřit index lomu i optickou disperzi
- zdroj záření, kondenzor, clonka, lámavý hranol, kyveta, dalekohled, nastavení úhlu hrubě + jemně, $\pm 0,05'$
- dalekohled - ostření na světelné rozhraní (mezní úhel)

$$n = \sqrt{n_H^2 - \sin^2 \alpha}$$

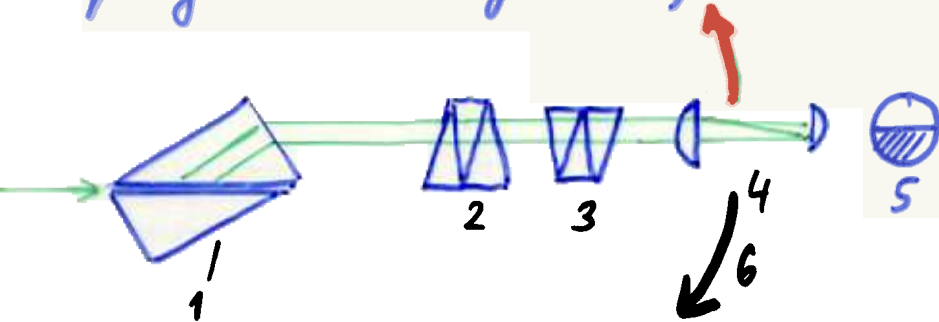
n_H - index lomu hranoly

α - úhel lomu

presnost 10^{-5} jednotek indexu lomu, $\Delta t = 0,05 - 0,1^\circ\text{C}$

2) ABBEHO

- má kompenzátor optické disperze \Rightarrow lze použít polychromotický zdroj světla

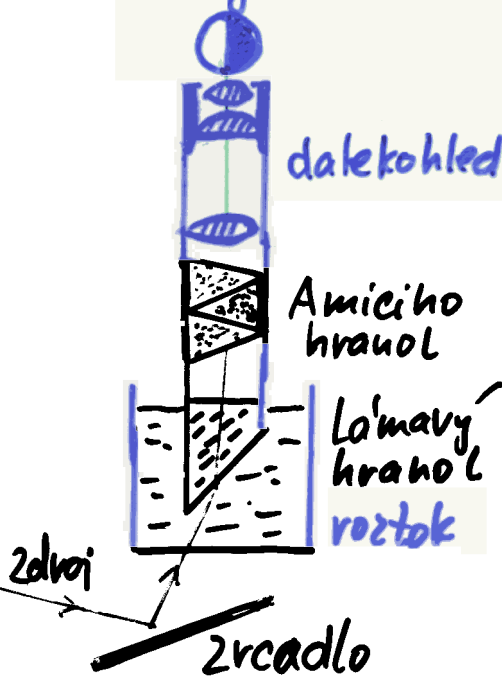


- 1- hranoly (temper.)
- 2- otočný } AMICHO
- 3- pevný } HRANOL
- 4- dalekohled
- 5- rozhraní
- 6- nastavení úhlu

- přesnost 10^{-4} jednotek n , $\pm 0,1^\circ\text{C}$
 - široký rozsah 1,30 - 1,70
- ### 3) PONORNÝ (ZEISS)

- lomný hranol a dalekohled mají neměnnou polohu

- sada 10 hranolů pro úzké oblasti indexů lomu, celkový rozsah $\Delta n = 1,325$ až $1,647$



- empirická stupnice v okularu odečet dílku n rozhraní nalezení indexu lomu dle tabulek pro příslušný hranol

MĚŘENÍ PEVNÝCH LÁTEK

- 1) NEPRŮHLEDNÉ - v odraženém světle
- 2) PRŮHLEDNÉ - v kapalině s velkým indexem lomu
mono bromnaftalen $n^{20} = 1,6582$

PODMÍNKY PŘESNOSTI - KONSTANTNÍ TEPLOTA

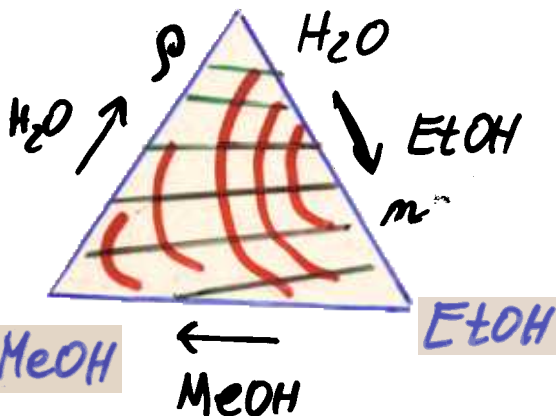
- temperační pláště hnanolů
- ultratermostat $\sim 0,01^\circ\text{C}$
 - $-60^\circ\text{C} + 1 \sim$ methanol
 - $+1, +99^\circ\text{C} \sim$ dest. H_2O
 - $+99, +150^\circ\text{C} \sim$ glycerol

APLIKACE

- sacharosa
- sušina

v cukerných šťávách a roztocích
marmelády, sirupy, máslo, rostlinné
a živočišné tuky (sušina)

- kontrola čistoty látek (org. rozpouštědel)
- binární směsi (metoda kalibrační křivky) $\text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$
- dvou složkové roztoky - změna indexu lomu skonc.
- ternární směsi rozpouštědel (trojúhelníkové diag.)
($\text{MeOH}, \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}$) $\rho, n, \text{pH}, \text{hustota}$



- 1) Změřit hustotu
- 2) Změřit index lomu
- 3) V Δ diag. nalézt průsečík a odečíst složení

- diferenciální měření - určovaná komponenta v roztoku zreaguje, reakce musí být spojena se změnou indexu lomu. Měří se n před reakcí a po ní. Rozdíl mezi teoretickou hodnotou n_v a naměřenou n_n je úměrný konc. určované látky

$$C_x = k \cdot \Delta n = k(n_n - n_v)$$

vztah mezi hustotou a indexem lomu

specifická (měrná) refrakce R [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]

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

molarní refrakce R_M [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

$$R_M = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

M - molární hmotnost

Specifická refrakce má aditivní charakter \Rightarrow

měření složení směsí (složení směsí lze vyjádřit objemovým, hmotnostním nebo molárním zlomkem).

Například $R = R_1 \cdot \frac{\rho}{100} + R_2 \cdot \frac{100 - \rho}{100}$ (A)

R_1, R_2 - specifické refrakce čistých složek, R - směsí,

ρ - hmotové procento 1. složky ve směsi

Linearita plyne z aditivity - jen v ideál. směsích

Lze kalibrovat i přímo v indexu lomu:

$$N = N_1 \varphi_1 + N_2 (1 - \varphi_1)$$

φ_1 - objemový zlomek ①

Hustota se určí pyknometricky $\rho_t = \frac{m}{m_0} (\rho_0 - \rho^*) + \rho^*$

ρ_t - hustota měř. kapaliny (směsi) při teplotě t (20°C)

ρ_0 - hustota dest. H_2O ($t = 20^\circ\text{C}$) ρ^* - hustota vzduchu (20°C)

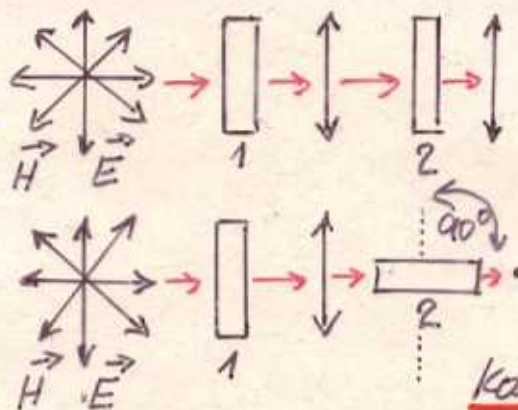
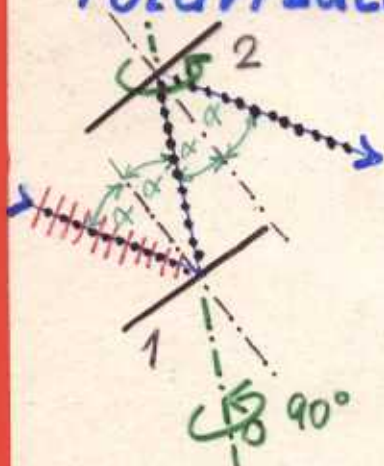
m, m_0 - hmotnost měř. kapaliny / vody v pyknometru

Overení experimentálně získaných hodnot R pro směsi výpočtem podle (A) - závislost $R = f(\rho)$ graficky

Srovnat teoretické hodnoty R_M pro EtOH a MeOH z atomových refrakcí s naměřenými hodnotami.

POLARIMETRIE

Polarizace světla (MALUS 1808)



světlo - příčné
elektromagnetické
vlnění

Polarizace odrazem
kmitání jen v rovině
kolmé k rovině dopadu

korunové sklo
 $N = 1,52$ $\alpha = 57^\circ$

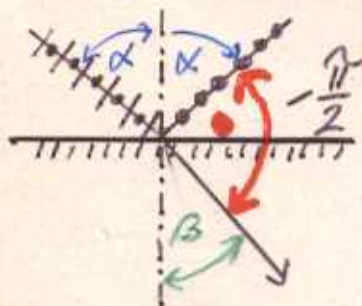
Polarizované světlo - kmitá v jediném směru

Polarizační rovina \perp k rovině kmitání \Rightarrow

je to rovina dopadu - světlo je polarizováno v rovině dopadu

Úplná polarizace jen při urč. úhlu dopadu (polarizační úhel).

BREWSTERŮV ZÁKON



$$\beta = (\pi/2 - \alpha)$$

$$\sin \alpha / \sin \beta = N$$

$$\sin \beta = \sin(\pi/2 - \alpha) = \cos \alpha$$

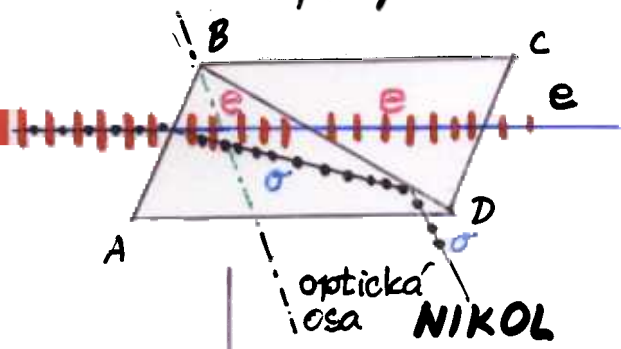
$$\underline{\underline{\text{tg } \alpha = N}}$$

Dvojlom světla (E. BARTHOLOMUS 1670)

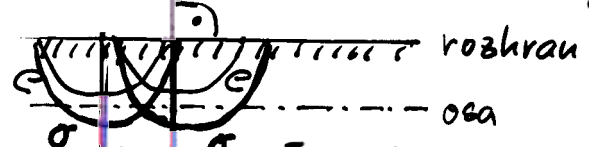
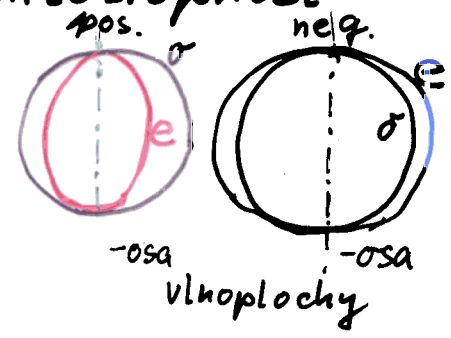
islandský vápenec - paprsek se při průchodu dělí
na 2 paprsky: řádný (o) (platí SNELLŮV ZÁK.)
mimorádný (e) (neplatí SNELLŮV ZÁK.)

optická osa krystalu - paprsek se nedělí
rovina určená paprskem a opt. osou = hlavní rovina

Paprsky σ i e jsou polarizovány - σ polariz. v rovině σ hlav. řezu, e polariz. v rov. \perp k hlav. řezu



ABCD - rovina hlavního řezu
 dvojlom - anizotropnost prostředí
 $N_o < N_e$
 $N_o > N_e$



Interference σ a e po výstupu: stejná frekvence, ale fázový posun:

lineární polarizace
 interference stála polariz. rovina
 eliptická polarizace
 polarizační rovina se otáčí

a) ve fázi nebo v opac. fázi
 b) obecný fáz. rozdíl

Kruhová polarizace: dráhový rozdíl $(2k+1)\frac{\lambda}{4}$ $k=1,2,3,\dots$

čtvrtvlnová destička \parallel rovnoměrné otáčení s frekvencí světla

DICHROISMUS - jeden z obou paprsků vzniklých dvojlomem se více v daném prostředí pohlcuje (turmalin) - získáváme polarizované světlo.

ROTAČNÍ POLARIZACE (ARAGO 1811)

Způsobena opticky aktivními látkami: je to stáčení polarizační roviny lineárně polarizovaného světla

Látky pravo- a levotočivé (asymetrický uhlík)

$\alpha = \alpha_s \cdot l \cdot c$ c - koncentrace, l - délka dráhy (opt.)
 α_s - specifická optická rotace

FRESNEL: Lineárně polarizované světlo se v opt. aktiv. látce rozkládá na 2 opačně kruhové pod vlny - různá rychlost - sklád.

Diferenční metoda:

- Srážecí titrace - stanovení vysrážecích iontů (bod ekvivalence)
- Extrakční metody - vytřepání látky do jiného rozp.

Studium struktury molekul

- Molekulová refrakce = \sum atomových refrakcí + inkrementy
inkrem. = vazebné příspěvky (v tabulkách)
 Δ vypočtených a naměřených hodnot = EM (exaltace)
- Měrná nebo molární disperze

studium anorganických komplexů v roztocích a dějů: solvatace iontů, disociace, asociace, fázové rovnováhy, chemická kinetika.

INTERFEROMETRIE

- Měření rozdílu indexů lomu mezi známým a neznámým prostředím, využívá se ohybu a interference světla na šterbíně.
INTERFERENČNÍ PÁSY - světlé a tmavé pruhy

Průchod světla prostředími o různém indexu lomu - rozdílné opoždění paprsků \Rightarrow posun interferenčních pásov - úměrný rozdílu ind. lomu

INTERFEROMETR

Zdroj \rightarrow kolimátor \rightarrow dvojitá svítlá šterbina \rightarrow 2 kyvety \rightarrow kompenzační zařízení, \rightarrow dalekohled kyveta zasahuje do poloviny vyšší šterbiny \Rightarrow každý ze svazků interferovaného záření se rozdělí na 2. KOMPENZACE POSUNU. Stanovení CH_4 , CO, CO_2 další plyny