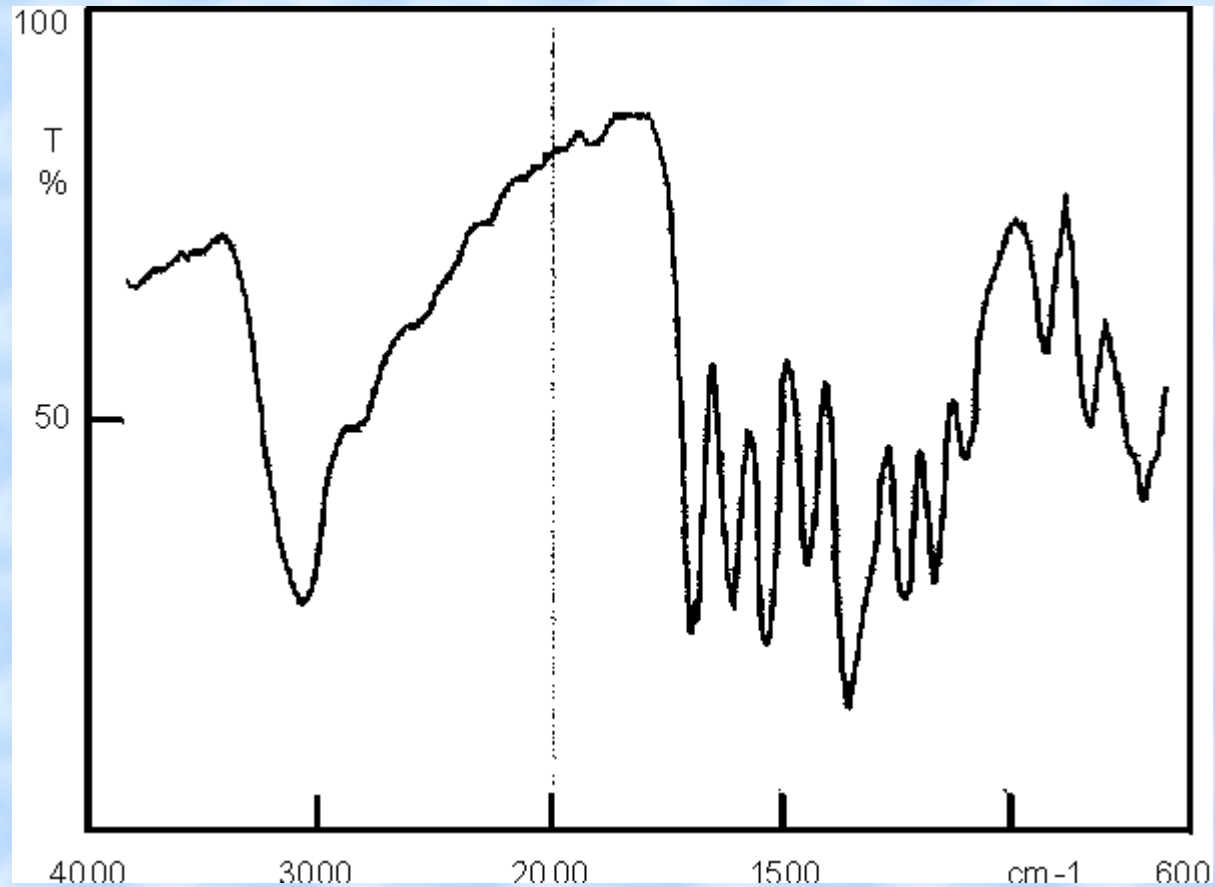


Molekulová spektroskopie 1



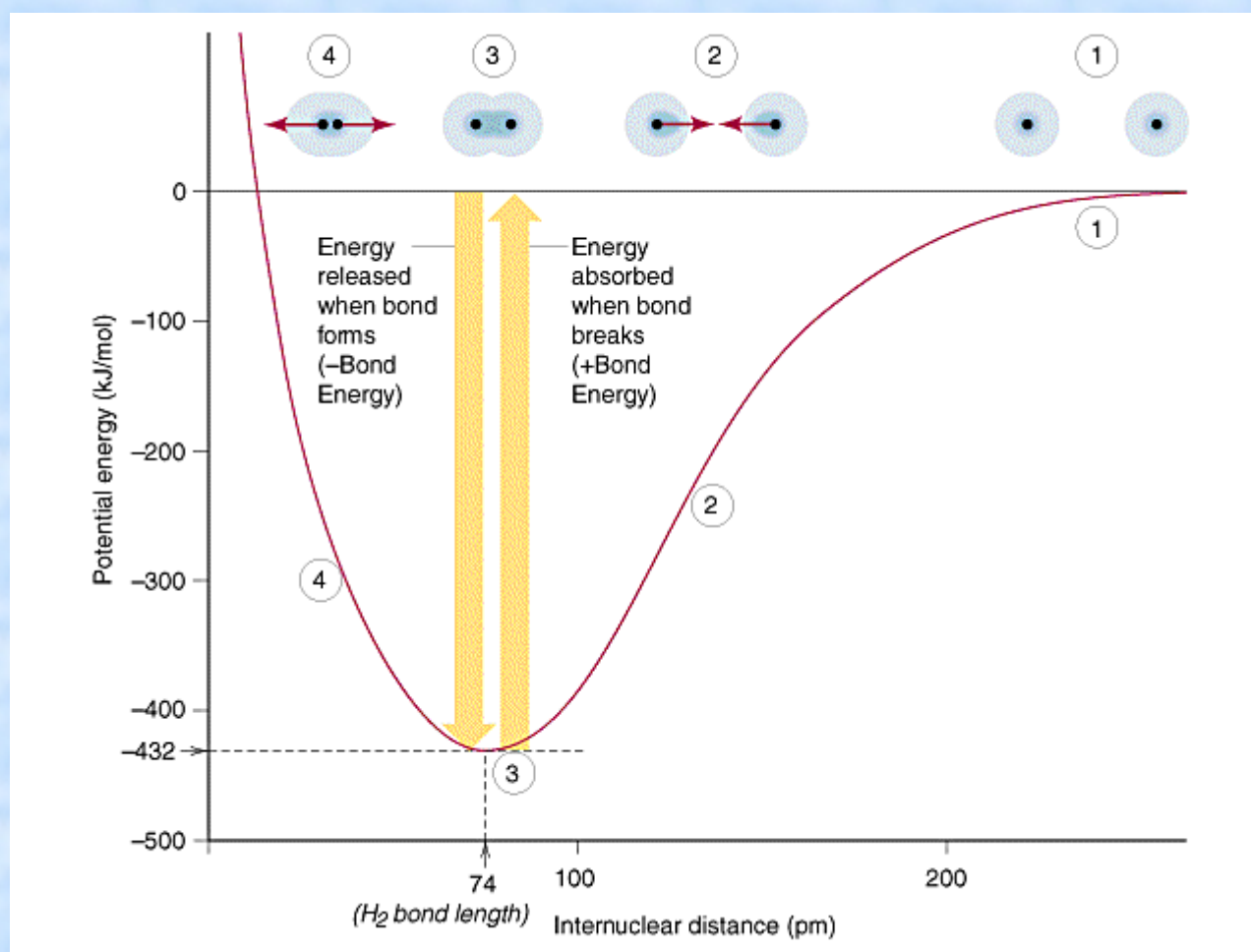
- Chemická vazba, UV/VIS

Chemická vazba

- Silová interakce mezi dvěma atomy.
- Chemické vazby jsou soudržné síly působící mezi jednotlivými atomy nebo ionty v molekulách.
- Chemická vazba je charakterizována vzdáleností středů atomů (*vazebná délka*) a energií potřebnou k přerušení vazby (*vazebná energie*).
- Chemická vazba mezi atomy je tvořena *valenčními elektrony*, její charakter je tedy určen převážně strukturou valenční elektronové slupky v atomech.

Chemická vazba

- Pokud jsou atomy schopny vytvořit mezi sebou vazbu, dochází při jejich přibližování k poklesu potenciální energie soustavy až do bodu, kdy se dostanou do energetického minima.



Chemická vazba

- Elektronegativita
 - Tento pojem poprvé použil Linus Pauling v roce 1932.¹
 - Schopnost chemicky vázaného atomu přitahovat elektrony chemické vazby.
 - Za základ stupnice elektronegativit byla zvolena elektronegativita vodíku $X_{\text{H}} = 2,1$.
 - Hodnota atomové elektronegativity se pohybuje od 0,70 do 4,00. Čím je hodnota elektronegativity větší, tím má atom větší schopnost přitáhnout si vazebné elektrony.
 - Hodnota elektronegativit stoupá v periodě zleva doprava, ve skupině zdola nahoru.
 - Nejelektropozitivnější prvek: Fr (0,70)
 - Nejelektronegativnější prvek: F (4,00)

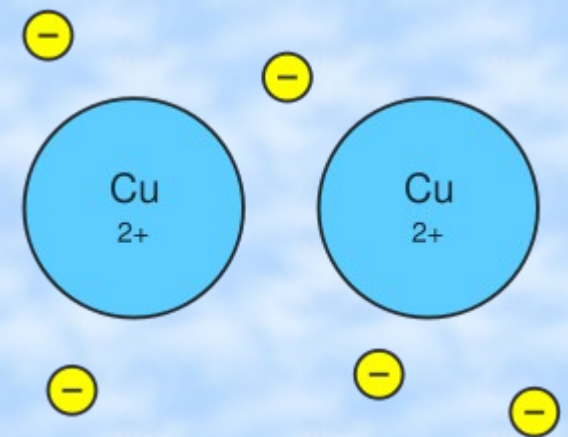
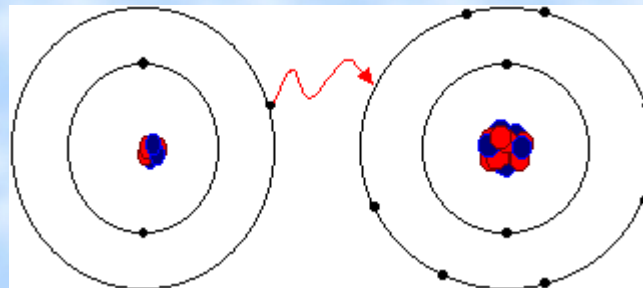
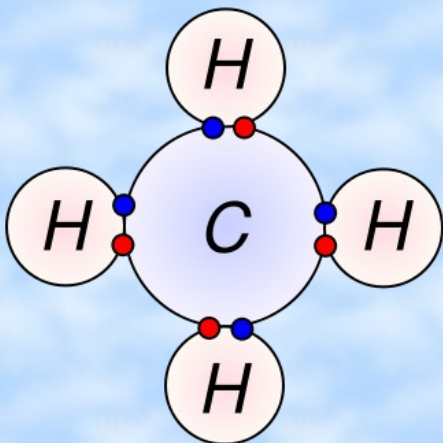
1) Pauling, L. (1932). "The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms". J. Am. Chem. Soc. 54 (9): 3570–3582

Chemická vazba

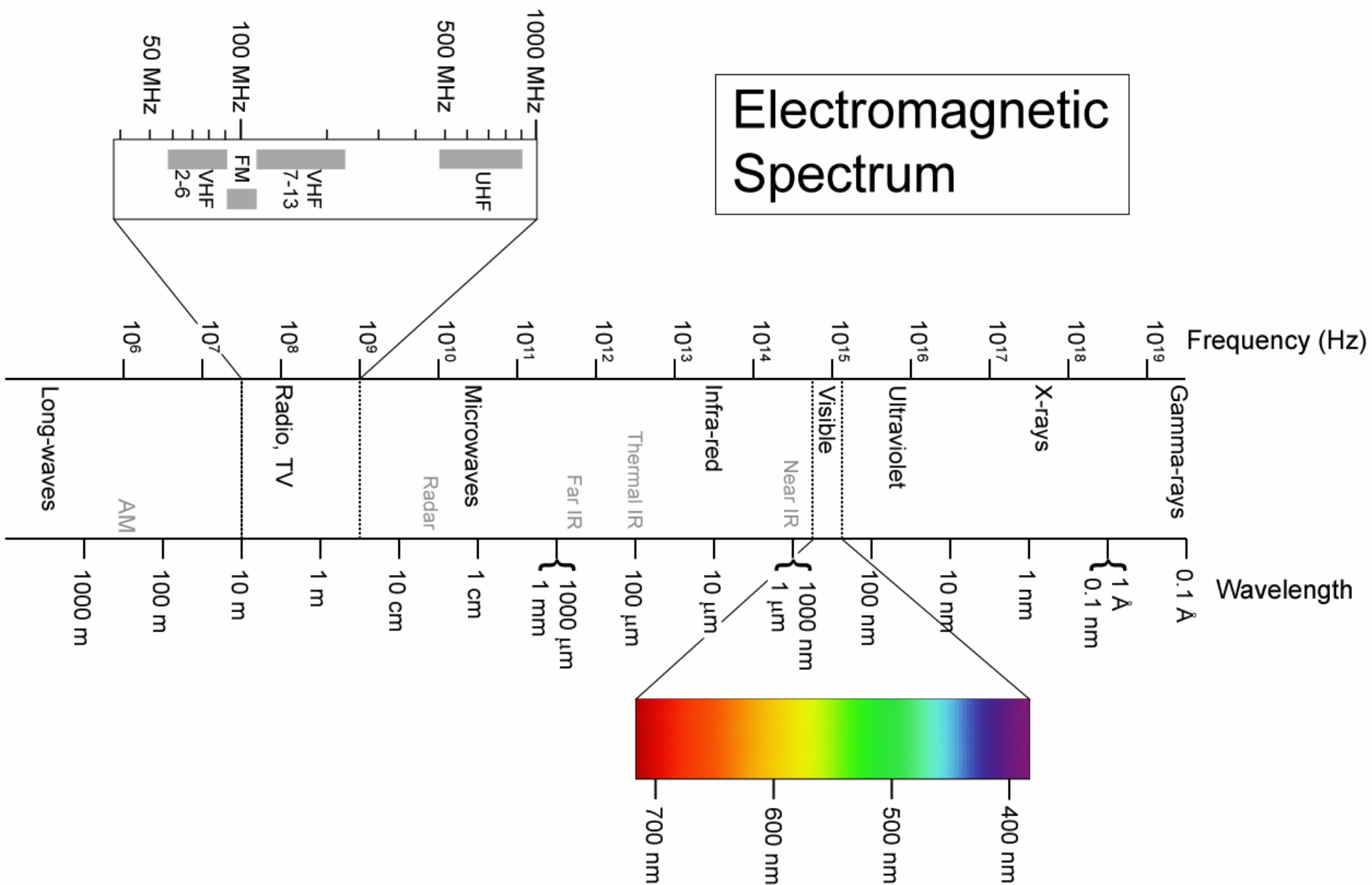
- *Polarita chemické vazby* je dána rozdílem elektronegativit atomů. Rozlišujeme tři typy vazeb:
 - *Nepolární vazba* – rozdíl elektronegativit je menší než 0,4. Jde o všechny molekuly prvků (N-N, O-O) a o vazby mezi atomy s velmi blízkou elektronegativitou (C-H).
 - *Polární vazba* – rozdíl elektronegativit je větší než 0,4 a menší než 1,7 (O-H, H-Cl).
 - *Iontová vazba* – rozdíl elektronegativit je větší než 1,7 (Na-Cl, H-F). V tomto případě se ve vazbě uplatňuje především elektrostatická interakce.

Druhy chemických vazeb

- Kovalentní vazba – nejběžnější typ vazby. Každý atom přispívá jedním elektronem.
- Iontová vazba – elektrostatická interakce mezi kationtem a aniontem.
- Koordinační vazba – jeden atom poskytuje elektronový pár, druhý atom poskytuje volný elektronový orbital. Tento typ vazby se vyskytuje v komplexních sloučeninách.
- Kovová vazba – vazebné elektrony jsou delokalizovány v mřížce kovu.

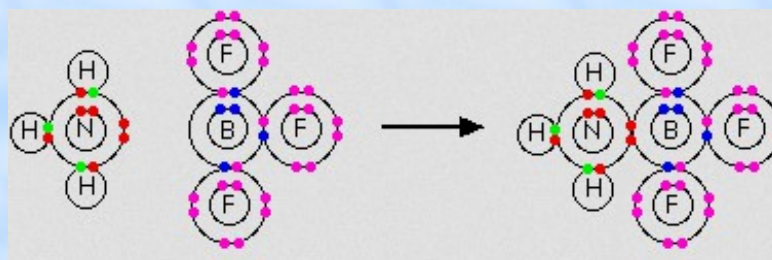
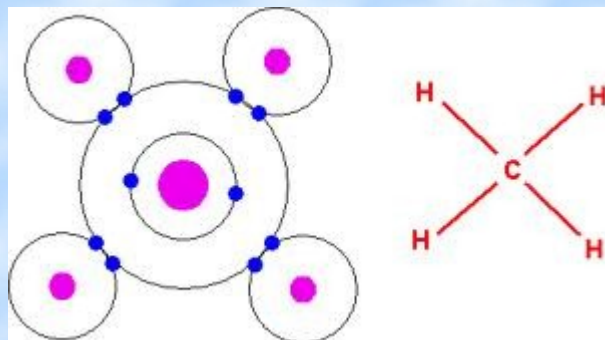


Molekulová spektroskopie



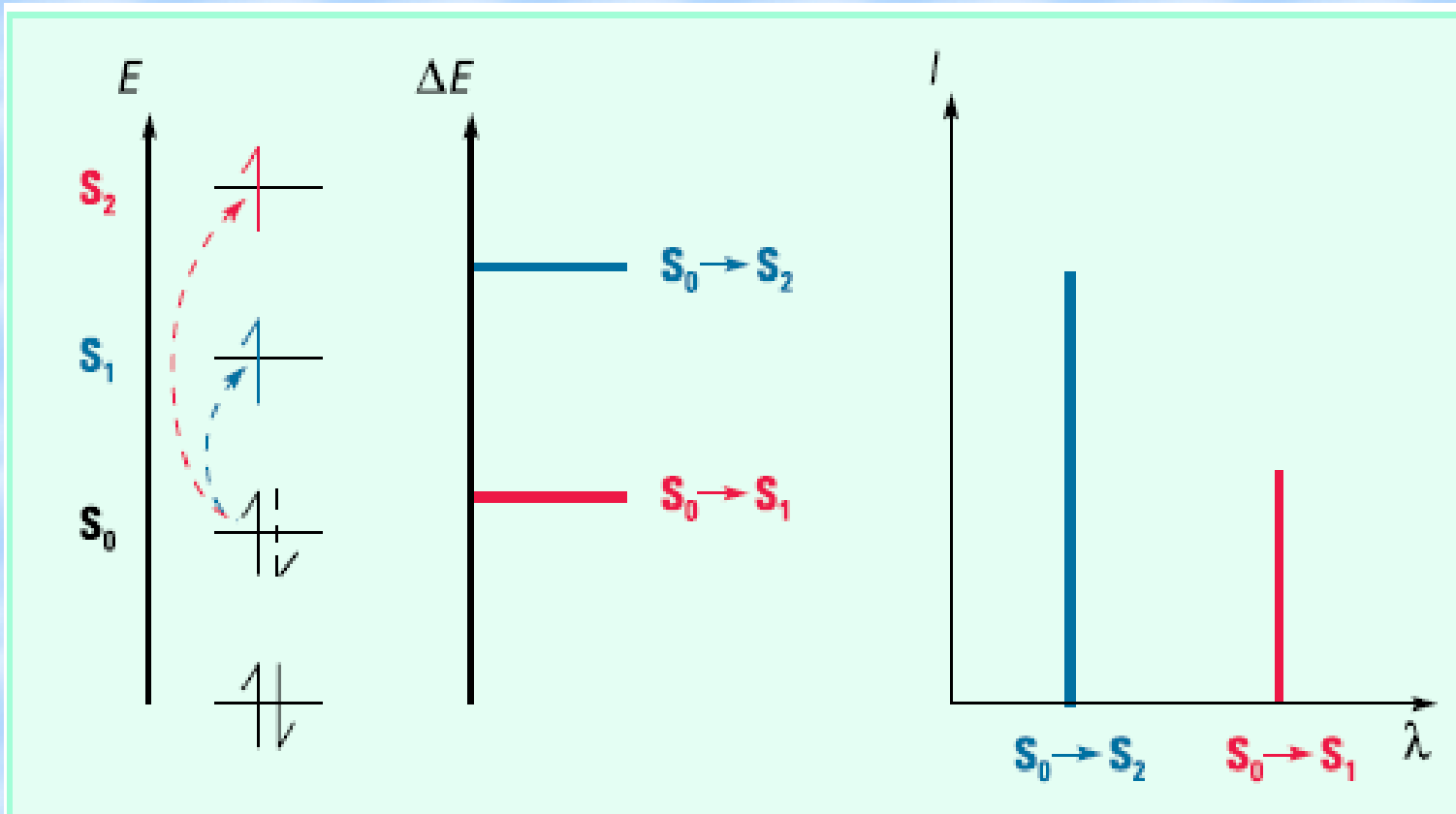
Molekulová spektroskopie

- Soubor metod založených na využití těch vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností
 - kovalentních vazeb
 - koordinačních vazeb



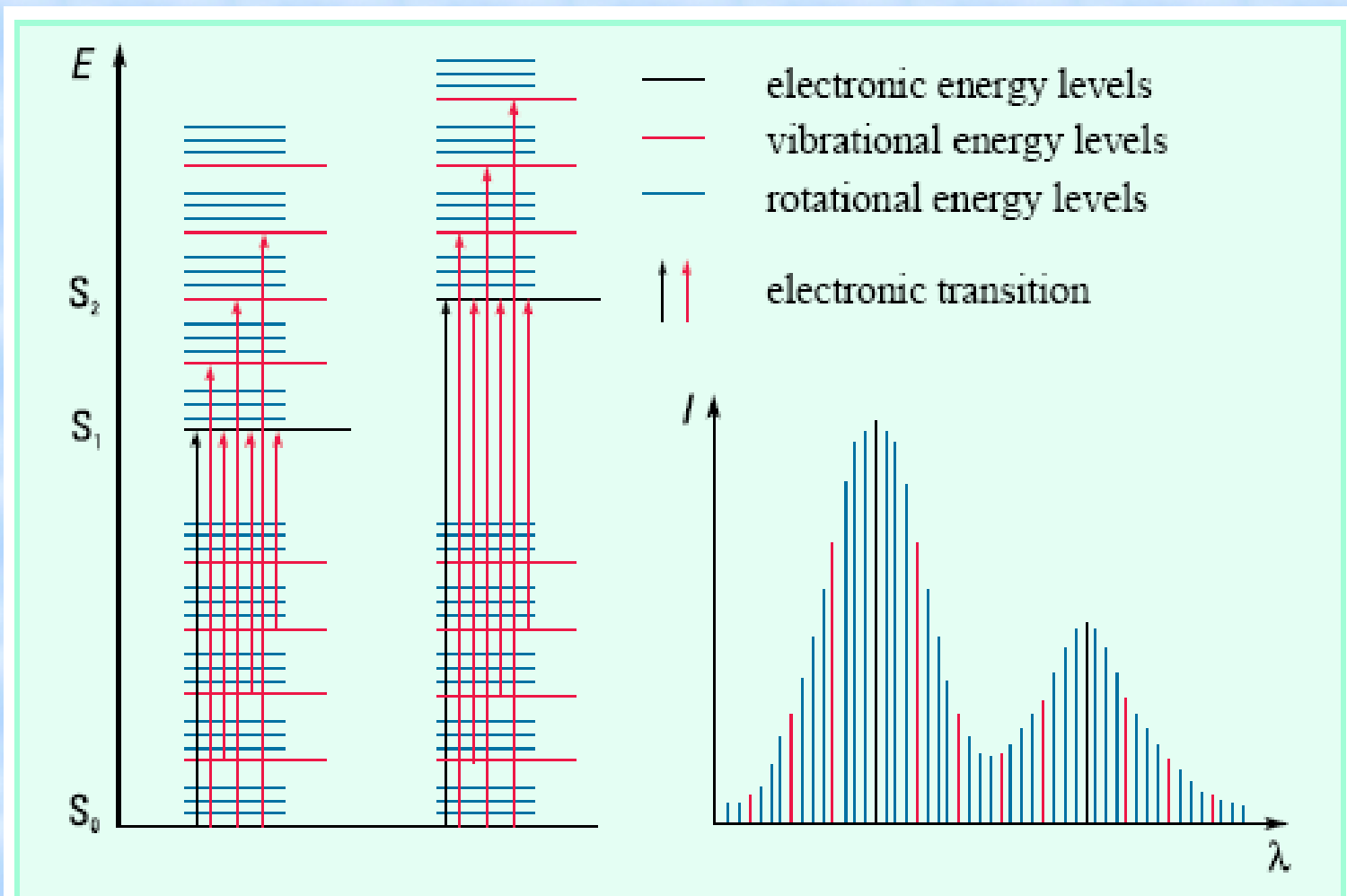
Molekulová spektroskopie

- Elektronové přechody v molekule



Molekulová spektroskopie

- Elektronové přechody v molekule

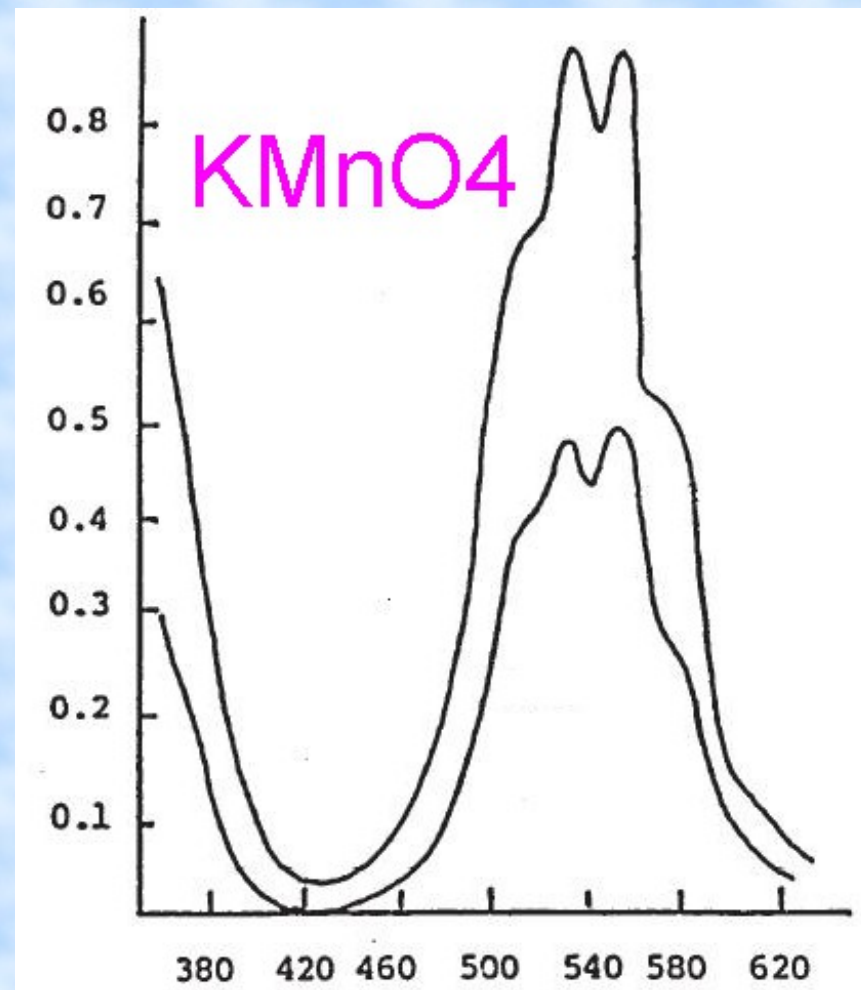


Molekulová spektroskopie

	UV-VIS 50-800 nm	IR 1-100 μm	MW 1-10 mm
Elektronická spektroskopie	Absorpční UV/VIS Luminiscenční spektroskopie		
Vibrační spektroskopie	Ramanova spektroskopie	Infračervená spektroskopie	
Rotační spektroskopie	Ramanova spektroskopie		Mikrovlnná spektroskopie

UV/VIS spektroskopie

- K excitaci se využívá viditelného (400-800 nm) nebo ultrafialového (180-400 nm) záření.
- Excitují se vazebné (vnější) elektrony látky.
- Pokud dochází k absorpci v parách prvku, získáme úzké absorpční čáry.
- Molekuly látek poskytují rozšířené absorpční pásy.
- Využívá se především pro kvantitativní analýzu.



Viditelné záření

- Záření o vlnových délkách 400 - 800 nm je viditelné světlo, které je absorbováno a emitováno elektrony v atomech a molekulách, když přecházejí mezi energetickými hladinami.

<u>Barva</u>	Vlnová délka	Frekvence
<u>červená</u>	~ 625 až 740 nm	~ 480 až 405 THz
<u>oranžová</u>	~ 590 až 625 nm	~ 510 až 480 THz
<u>žlutá</u>	~ 565 až 590 nm	~ 530 až 510 THz
<u>zelená</u>	~ 520 až 565 nm	~ 580 až 530 THz
<u>azurová</u>	~ 500 až 520 nm	~ 600 až 580 THz
<u>modrá</u>	~ 430 až 500 nm	~ 700 až 600 THz
<u>fialová</u>	~ 380 až 430 nm	~ 790 až 700 THz

UV/VIS spektroskopie

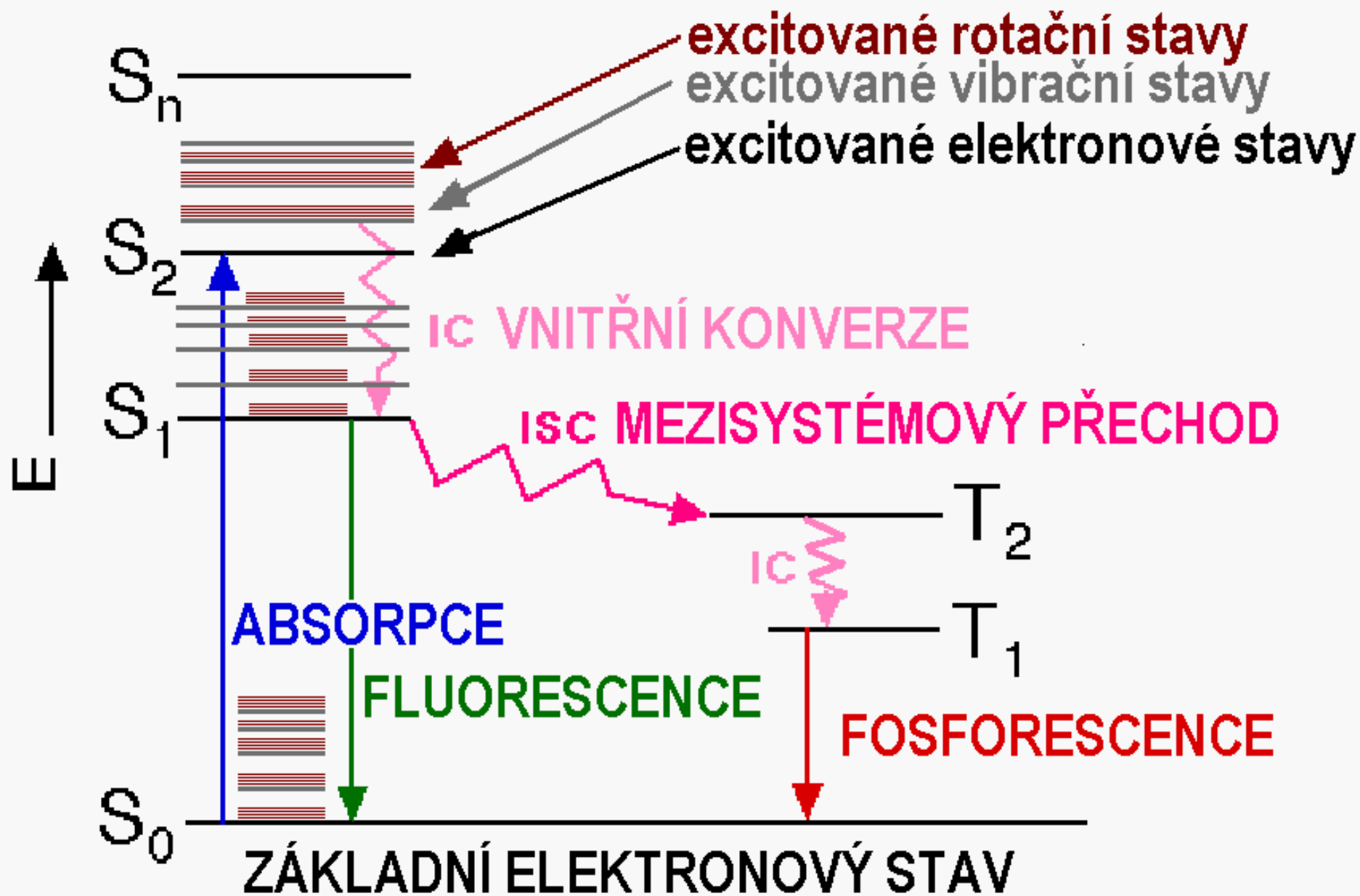


Schéma spektrofotometru

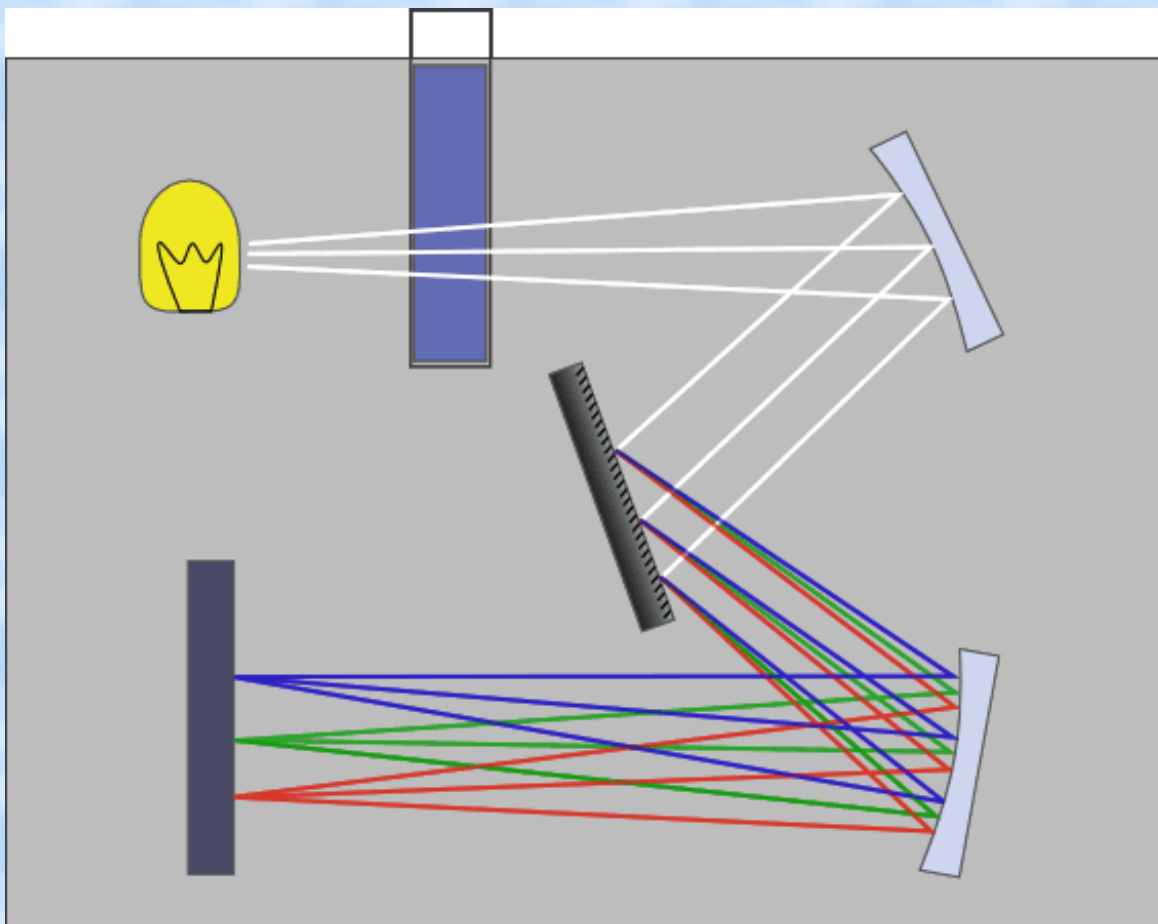


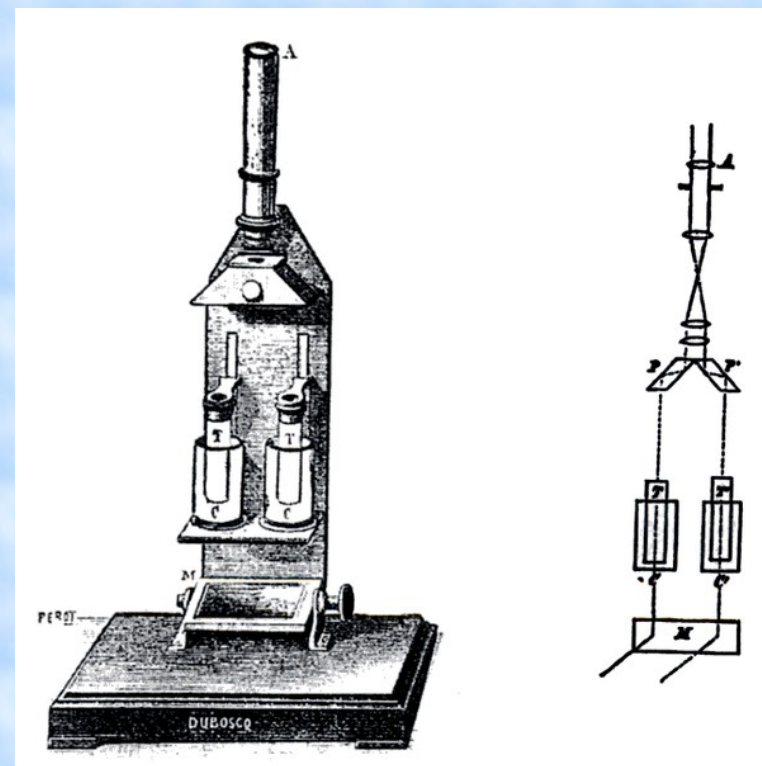
Schéma spektrofotometru

- Zdroj záření
 - wolframové vlákno (300-2500 nm)
 - deuteriová výbojka (190-400 nm)
 - xenonová výbojka (160-2000 nm)
 - LED dioda (VIS)
- Monochromátor
 - hranol
 - difrakční mřížka



Měření absorpce záření

- Kolorimetrie – vizuální metoda, využívá oko, lze využít pouze pro VIS oblast.
 - Srovnávací metoda – barva neznámého roztoku se porovnává s barvou sady standardních roztoků.
 - Vyrovnávací metoda – změnou tloušťky vrstvy koncentrovanějšího roztoku se dosahuje stejné intenzity zbarvení srovnávacího a měřeného roztoku.
- Fotoelektrické metody – využívá se elektronických detektorů, lze měřit v UV i VIS oblasti.
 - fotodioda
 - CCD prvek



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Duboscq_colorimeter_1870.png

Lambert-Beerův zákon

- Prochází-li monochromatické záření o počátečním zářivém toku Φ_0 vrstvou absorbujícího prostředí o tloušťce l , zeslabuje se vlivem absorpce na hodnotu Φ .
- Poměr obou zářivých toků se nazývá *transmittance* T .

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

- Absorpce záření roste s délkou absorpčního prostoru a koncentrací vzorku.
- Absorpce je přímo úměrná absorpčnímu koeficientu, který charakterizuje daný systém při vlnové délce použitého záření.

$$\mathbf{A = -\log T = \epsilon c l}$$

A – absorbance

ϵ – molární absorpční koeficient

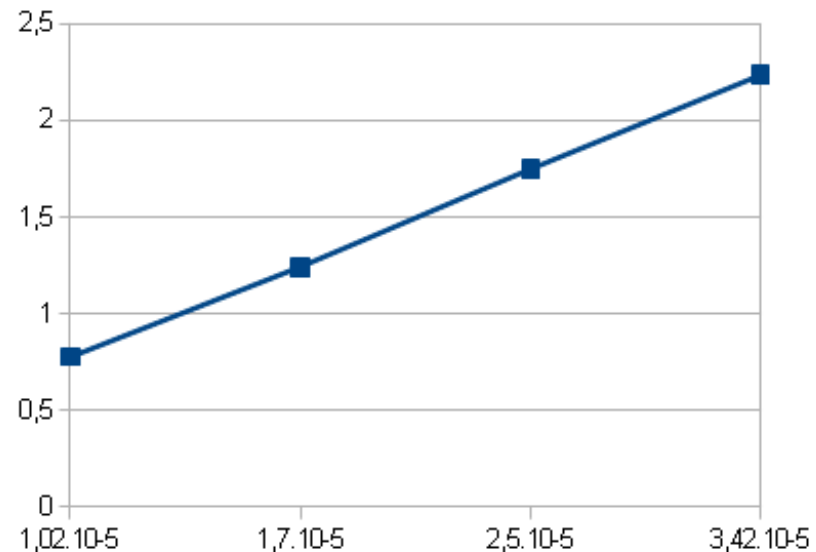
c – koncentrace vzorku

l – délka absorpčního prostoru

Kvantitativní analýza

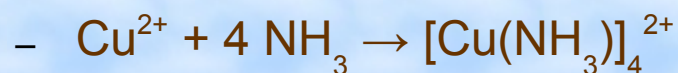
- Postupuje se metodou kalibrační křivky.
- Změří se sada vzorků o známé koncentraci, kalibrační křivka je potom závislost absorbance na koncentraci.
- Koncentrace neznámého vzorku se určí lineární interpolací mezi odpovídajícími body kalibrační křivky.

Koncentrace [mol.dm ⁻³]	Absorbance
$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,776
$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,242
$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,747
$3,42 \cdot 10^{-5}$	2,233



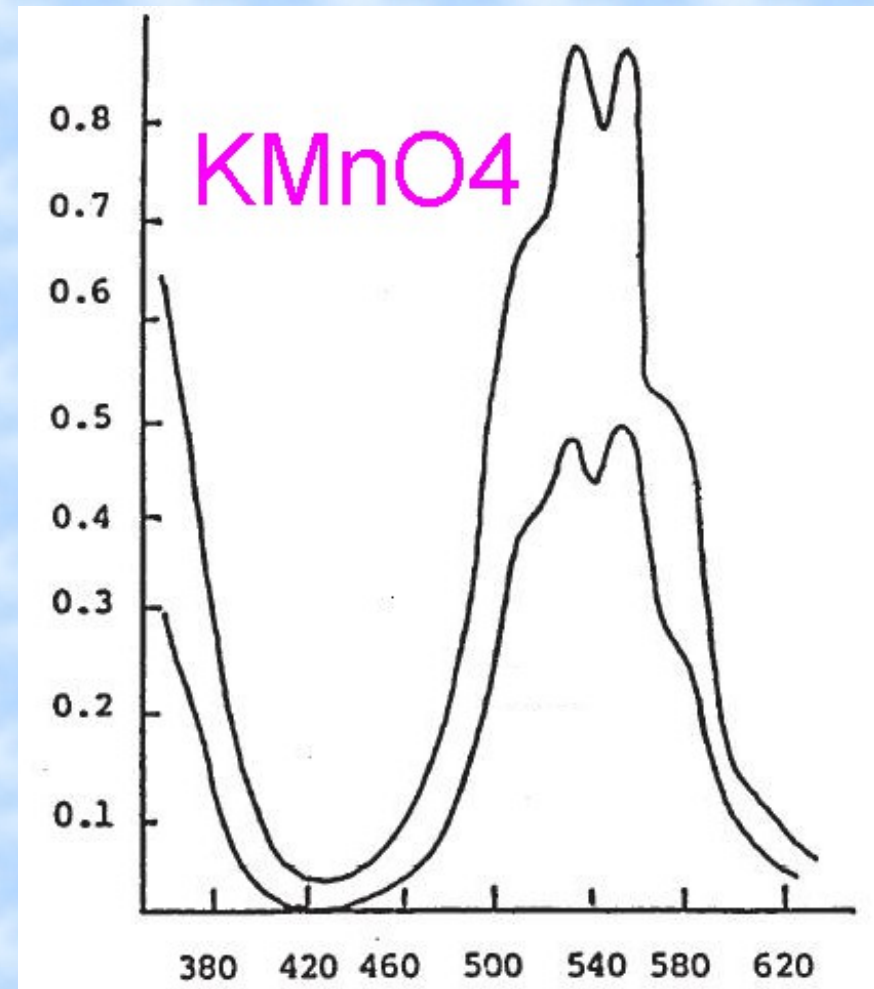
Kvantitativní analýza

- Měření se provádí v křemenných (UV oblast) nebo skleněných (VIS oblast) kyvetách.
- Tloušťka kyvety se pohybuje v rozsahu 0,1 – 5 cm.
- Absorbance vzorku by měla být v rozmezí 0,1 – 2.
- Měří se vždy absorpční pás s maximální intenzitou.
- Pokud látka neposkytuje vhodné spektrum, je možné využít pro její stanovení barevný produkt chemické reakce.



Kvalitativní analýza

- Spektrum je vhodné změřit v co nejširším rozsahu vlnových délek.
- Absorpční pás je charakterizován pomocí vlnové délky maxima (λ_{\max}) a odpovídajícího molárního absorpčního koeficientu ϵ_{λ} .



Literatura

- <http://cs.wikipedia.org>
- <http://en.wikipedia.org>
- <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>
- <http://cnx.org/content/m34525/latest/>
- <http://pharmaxchange.info/press/2011/12/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-principle/>