

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

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

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

$$r = 1,2745 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,2745 \text{ \AA}$$

IR rotační spektroskopie je nejpresnější metoda určování meziatomových vzdáleností.

Vibrační spektra (IR)

$\Delta E_{\text{VIB}} \Rightarrow \Delta E_{\text{ROT}}$: \Rightarrow Dodáme-li molekule tolik energie, aby mohla měnit své vibrační stavy, má dost energie i na změny rotačních stavů. Vzniklá spektra v sobě sčítají oba efekty \Rightarrow neexistují čistě vibrační spektra.

\Rightarrow Mluvíme o vibračně- rotačních spektrech.

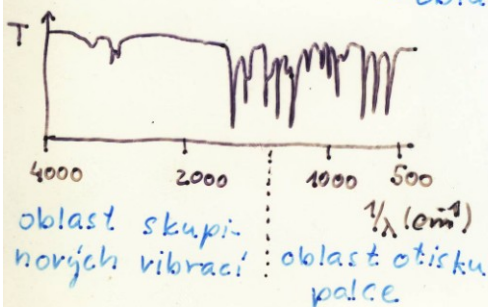
Vibrace molekuly H_2O :
(příklady)



Nutná podmínka vzniku vibračních spekter: $\vec{\mu} \neq 0$

Interpretace vib-rot. spekter:

- oblast skupinových vibrací (4000-1400 cm^{-1})
- oblast otisku palce (pod 1400 cm^{-1})



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

Pr: $-OH : \frac{1}{\lambda} \in (3500; 3000) \text{ cm}^{-1}$
 $-C \equiv C- : \frac{1}{\lambda} \in (2400; 2100) \text{ cm}^{-1}$
 $-C=O : \frac{1}{\lambda} \in (1850; 1650) \text{ cm}^{-1}$

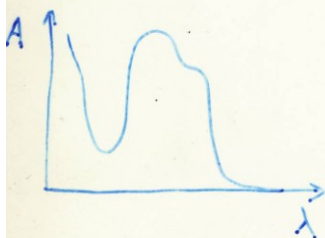
} slouží k důkazu funkčních skupin (organická kvalitativní analýza).

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

Provedení měření: Kvetta = problém. Musí co nejméně absorbovat IR záření. Používají se kvety z NaCl, KBr, AgCl - ale nesmí být rozpouštědlem voda (NaCl a KBr jsou dobře rozpustné).

Elektronová spektra (UV, VIS)

Jde o přeskoky elektronů mezi různými orbitály. Energie k tomu potřebná je velmi velká \Rightarrow efekty nastávají u krátkých vlnových délek (viditelné a ultrafialové světlo). Protože $\Delta E_{EL} \gg \Delta E_{VIB} \gg \Delta E_{ROT}$, nastávají všechny 3 efekty současně \Rightarrow spektra jsou „rozmazaná“, ne ostrá jako v IR oblasti.



$$A = -\log T$$

T... transmittance

$$T = \frac{I}{I_0}$$

A... absorbance

Platí Lambertův - Beerův zákon:
(1760) (1852)

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

ϵ_{λ} ... molární absorpční koeficient (= tabelovaná konstanta pro danou látku.) - závisí na vlnové délce ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$)

l ... optická dráha (cm) = tloušťka kvarty

c ... molární koncentrace (mol l^{-1})

A ... absorpance (bezrozměrné číslo).

Pro směs více látek: $A_{\lambda} = l \cdot \sum_i (\epsilon_{\lambda,i} \cdot c_i) = \sum_i A_{\lambda,i}$

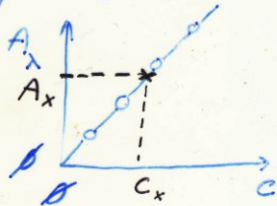
Aplikace absorpční spektrofotometrie:

1) Kvalitativní analýza

Naměřené spektrum porovnáme se spektry známých látek (moc se nepoužívá)

2) Kvantitativní analýza

a) pomocí kalibrace (nepotřebujeme znát ϵ_{λ})

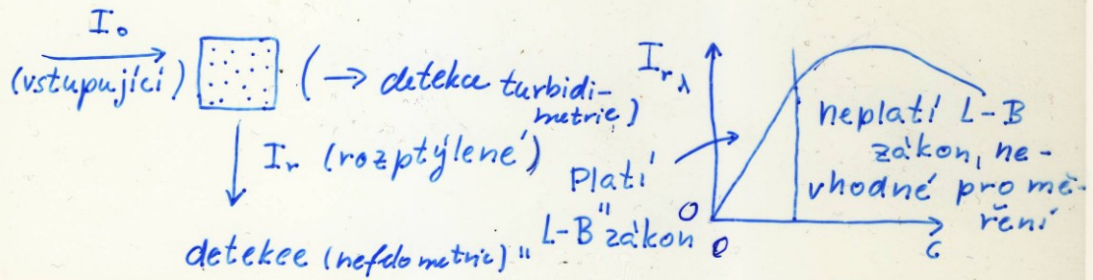


b) pomocí vztahu $A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c$: ϵ_{λ} zjistíme z literatury, nepotřebujeme kalibrační křivku. Použijeme v případě, že máme málo vzorků a nemůžeme kalibraci provést.

Pr: DNA označovaná poly d(A-T) má $\epsilon_{260\text{nm}} = 6640 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{l}^{-1}$ (cena 1g poly d(A-T) je 4 000 000 Kč). Určete molární koncentraci roztoku této látky, je-li její absorpance při 260 nm v 1 cm kvartě $A_{260}(1\text{cm}) = 0,700$.

Nefelometrie a turbidimetrie

Při průchodu záření jemnou suspenzí nebo koloidním roztokem nastává na částicích mikrodisperze rozptyl a záření je vidět i při bočním pozorování (= Tyndallův jev). Tato skutečnost se využívá při nefelometrických měřeních:



$$I_{r, \lambda} = k_{\text{konst.}} \cdot l \cdot c \quad (\text{obdoba L.-B. zákona})$$

Uspořádání a kyvety jsou stejné jako při fluorimetrii u nefelometrie

Při stanovení chloridů: sraží se pomocí AgNO_3 a tvoří pak jemný zákal.

$$A_{260} = \epsilon_{260} \cdot l \cdot c$$

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

Fluorescenční analýza

1) Co se děje po ozáření vzorku (obecně)
Princip: Vzorek ozáříme světlem. Ten absorbuje záření o určité vlnové délce (a odpovídající energii) \rightarrow absorpční spektrum (viz předchozí výklad). Tuto přijatou energii vzorek opět odvádí do okolí, a to:

a) ve formě tepelné energie (vzorek se zahřeje)

b) energie se využije na disociaci vazeb (\rightarrow fotokemická reakce)

c) ve formě světelné energie

α) světlo je rozptýleno na kalném koloidním roztoku \rightarrow nefelometrie, turbidimetrie

β) část energie přešla na teplo, zbytek byl vzorkem vyzařen do všech stran (tedy i do směru kolmého ke směru vstupujícího záření). Toto emitované záření má nižší energii než záření vstupující - a tedy i delší vlnové délky.
 \rightarrow fluorescence = jev, kdy se látka po ozáření sama stává zdrojem záření, ale o jiné vlnové délce než původní (excitující) záření.

Fluoreskují: zejm. aromatické a heterocyklické sloučeniny se skupinami: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Naopak skupiny $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, halogeny, ...
zmenšují nebo znemožňují fluorescenci.

Princip
fluores-
cence

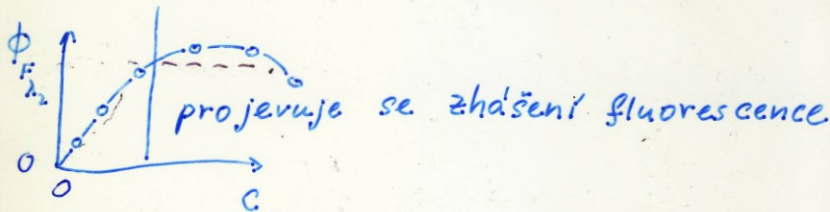
Platí zákon podobný Lambertovu - Beerovu zákonu:

$$\Phi_{F\lambda_2} = k \cdot \epsilon_{\lambda_1} \cdot l \cdot c$$

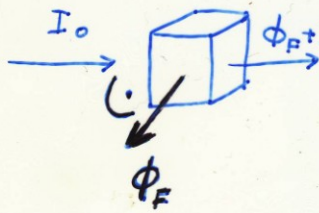
Platí pro $\epsilon_{\lambda_1} \cdot l \cdot c \leq 0,05$

$\Phi_{F\lambda_2}$... fluorescenční zdravý tok při zvolené vlnové délce λ_2 vystupujícího záření
 k ... konstanta úměrnosti

k ... konstanta úměrnosti
 ϵ_{λ_1} ... molární absorpční koeficient při ven. délce λ_1
 l ... optická dráha
 c ... molární koncentrace roztoku

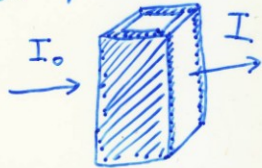


Aplikace: kvantitativní analýza:

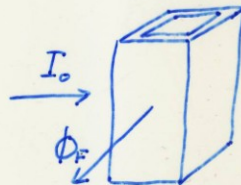


Měří se v pravém úhlu ke směru dopadajícího excitujícího záření, aby nerušilo záření prošlé vzorkem

=> Kyveta má všechna 4 okénka lesklá a vždy má čtvercový průřez.



kyveta pro měření absorbance



kyveta pro měření fluorescence

Při: Stanovení Al po reakci s morinem (zelená fluorescence)

Stanovení chininu v prostředí H_2SO_4 - modrá fluorescence.

Princip NMR - nukleární magnetická rezonance ⁰¹³

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

Princip: Elektrony rotují kolem vlastní osy. Tento pohyb nazýváme spin. Podle směru rotace (\curvearrowright \curvearrowleft) nabývá hodnot $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$. Také nukleony (= protony, neutrony) mají spina pro jejich uspořádání v jádře platí podobné zákony jako pro uspořádání elektronů v el. obalu. Nukleony se také párují = tvoří dvojice s opačným spinem: $\uparrow\downarrow$. Taková nukleonová dvojice má nulový spin.

\Rightarrow Nenulový celkový spin mají jen jádra takových atomů, kde je lichý počet protonů nebo neutronů (nemohou se beze zbytku spárovat) - a jen látky obsahující tyto atomy mají NMR spektra. Jedná se např. o atomy:

atom (izotop)	celkový jaderný spin	zastoupení izotopu v přírodě	relativní citlivost NMR signálu
^1H (1p, 0n)	$1/2$	99,984%	0,9998
^{13}C (6p, 7n)	$1/2$	1,108%	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N (7p, 7n)	1	99,63%	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{31}P (15p, 16n)	$1/2 \neq$	100,0%	0,0663

! Přírodní ^{12}C (6p, 6n, 98,89%) NMR spektra neposkytuje!

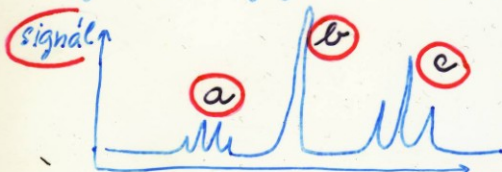
Při umístění látky do magnetického pole se σ^{14} spiny zorientují tak, aby vzorek měl co nejmenší energii. Při ozáření tohoto vzorku elektromagnetickým zářením o vhodné energii dojde k tzv. rezonanci: vzorek toto záření absorbuje a použije na změnu spinu jádra.

Atomy odlišných prvků rezonují při výrazně odlišných frekvencích (ven. délkách lelmag. záření).

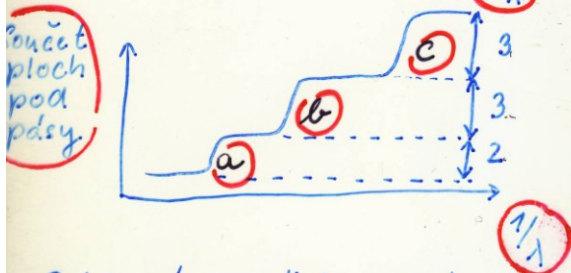
=> měříme např.: ^1H -NMR spektra, ^{13}C -NMR spektra, ^{14}N -NMR spektra, ^{31}P -NMR spektra.

Základy interpretace ^1H -NMR spektra

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



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



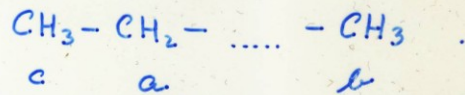
Zjistili jsme, že součet ploch pod skupinami pásů a, b, c je v poměru $(a): (b): (c) = 2:3:3$.

Celkový počet protonů ve sloučenině (8) se tedy rozdělí do 3 skupin obsahujících 2, 3 a 3 atomy H, v molekule tedy budou skupiny $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$.
a b c

015

Signál „b“ není rozštěpený, jedna skupina -CH₃ tedy bude vzdálená (izolovaná) od zbyvajících skupin -CH₃, -CH₂.

Signály „a“, „c“ jsou rozštěpené, skupiny -CH₃, -CH₂ tedy budou vedle sebe. Molekula tedy bude vypadat nějak takto:



Potřebujeme ještě zařadit jeden atom C a O (sum. vzorec C₄H₈O), což je v daném případě možné už jen jako $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$.

Vzorec sloučeniny je tedy $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$.

U jednoho vzorku můžeme změřit více druhů spekter (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ³¹P) a při interpretaci využít všechny získané informace.

! Nepotřebujeme atlas spekter!

Pro směs dvou látek platí ~~$R = R_1 \nu_1 + R_2 \nu_2$~~
 ~~$n = n_1 \nu_1 + n_2 \nu_2$~~

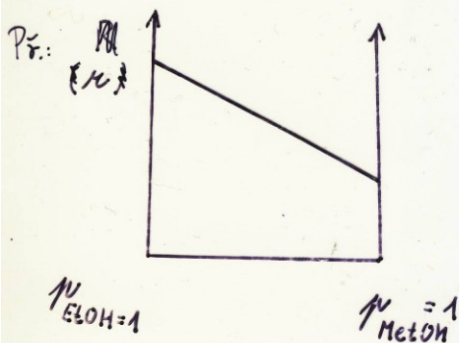
~~R_1 ... molární refrakce 1. čisté látky~~
 ~~R_2 ...~~

~~n_1 ... specifická~~ -1- 1. -1- -1-

~~n_2 ...~~ -1- -1- 2. -1- -1-

~~ν_1 ... hmotnostní zlomek 1. látky ve směsi~~

~~ν_2 ...~~ -1- -1- 2. -1- -1- -1-



Hodnotu molární refrakce čisté látky je možné zjistit:

a) z tabelované nebo měřené hustoty a indexu lomu

Pr.: H_2O $M_r = 18,0153 \text{ g mol}^{-1}$
 $n_D^{25} = 1,3325$
 $\rho^{25} = 0,99705 \text{ g cm}^{-3}$

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

b) z tabelovaných molárních atomových refrakcí

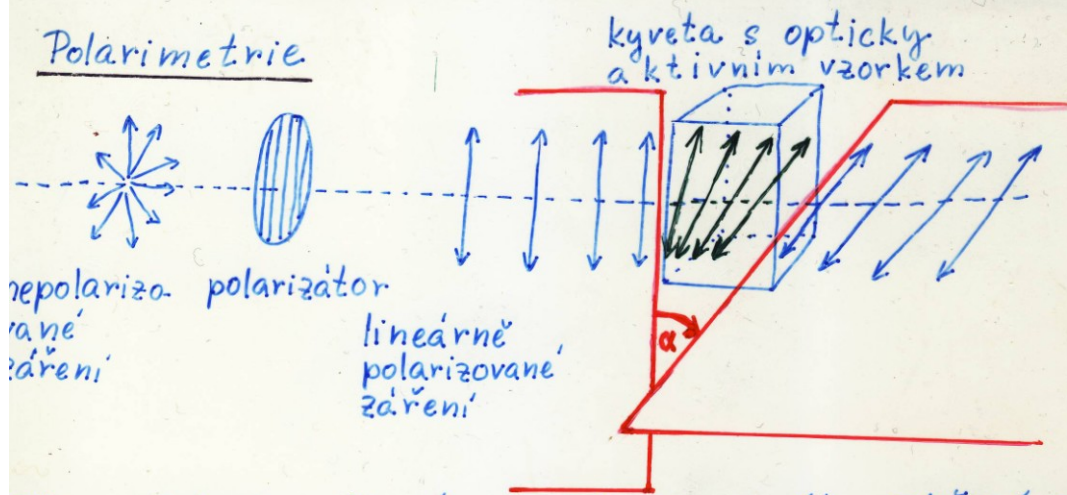
Pr.: H_2O $R(H) = 1,100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 $R(-O-) = 1,525 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$R(H_2O) = 2 \cdot R(H) + R(-O-) = 2 \cdot 1,1 + 1,525 =$$

$$= \underline{\underline{3,725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Měření indexu lomu: přístroj = refraktometr

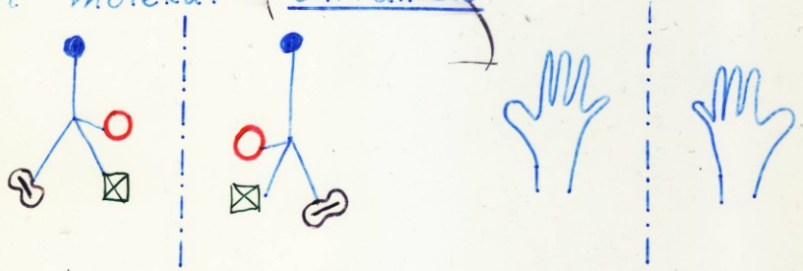
Polarimetrie



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}^T (značení viz index lomu).

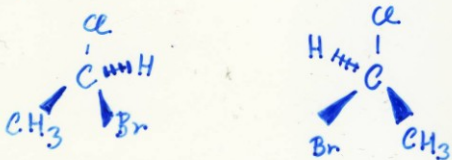
Nutná podmínka optické aktivity: ^{ym přesuhem v prostoru} Prostorový model molekuly nesmí být možné žádnou operací symetrie převést na jeho zrcadlový obraz. (= vztah pravé a levé dlaně). Řecky chiros = dlaň => popsání vlastnost molekul = chiralita.



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

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

Př:



Ekvimolární směs obou izomerů = racemická směs - rovinu polarizovaného světla nestáčí.

Pro naměřený úhel α_λ^t platí:

a) pro čisté látky: $\alpha_\lambda^t = [\alpha]_\lambda^t \cdot l \cdot \rho$

$[\alpha]_\lambda^t$... měrná optická otáčivost
 l ... délka optické dráhy
 ρ ... hustota čisté látky, $\rho = \frac{m}{V}$

b) pro složky v roztoku:

$$\alpha_{\lambda,i}^t = [\alpha]_{\lambda,i}^t \cdot l \cdot c_{m,i}$$

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

$$c_{m,i} = \frac{m_i}{V}$$

Pro roztok více opt. akt. látek:

$$\alpha_\lambda^t = \sum_i \alpha_{\lambda,i}^t$$

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

odkud
ať do
konu p
na 15.

95

1) Obecné zákonitosti

Molekulová spektroskopie - studuje interakci (látek) s elektromagnetickým zářením. Poskytuje informace o struktuře molekul, navazuje na kvantovou mechaniku.

Elektromagnetické záření

a) jako vlnění

$$c = \lambda \cdot \nu$$

c ... rychlost šíření vlnění (ve vakuu $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

λ ... vlnová délka

ν ... kmitočet (frekvence)... používá se $10^6 - 10^{18} \text{ Hz}$

b) jako proud částic

$$E = h \cdot \nu$$

h ... Planckova konstanta
 E ... energie jedné částice

Interakce elmag. záření s molekulami

Atomy a molekuly existují v diskrétních energetických stavech. Při přechodech mezi těmito stavy dochází k pohlcování (absorpci) nebo uvolňování (emisi) energie. Pro absorpci či emisi energie, ve formě elektromag. záření platí: $\Delta E = h \cdot \nu$ (ve formě fotonu).
 ν ... frekvence absorbovaného nebo emitovaného záření.

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

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

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

Rotační spektra (IR)

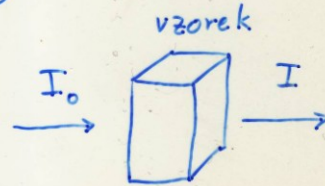
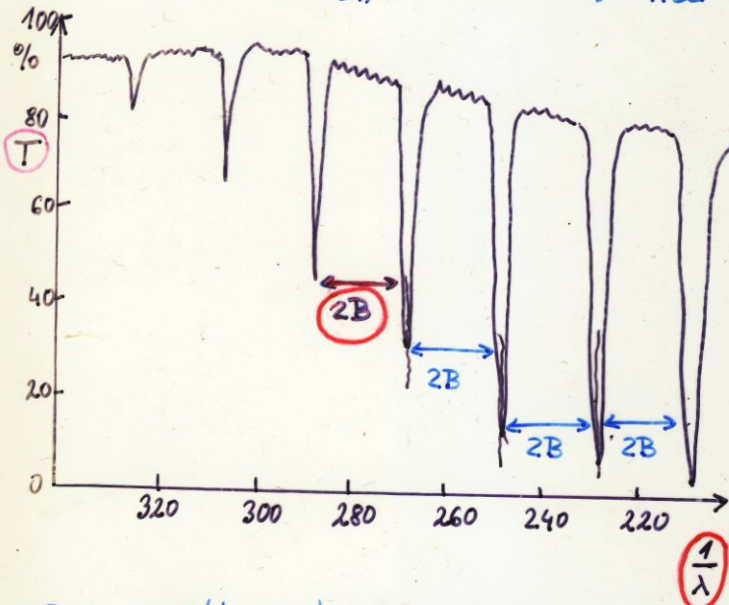
$\Delta E_{rot} \rightarrow$ změny rychlosti rotace molekuly

ΔE_{ROT} je malé \Rightarrow vln. délka je velká \Rightarrow měření je prováděno v infračervené oblasti.

Nutná podmínka vzniku ^{rotačního} spektra: $\vec{\mu} \neq 0$ dipólový moment

H_2 ... nemá ^{rotační} spektrum, $\vec{\mu}_{H_2} = 0$

HCl ... má ^{rotační} spektrum, $\vec{\mu}_{HCl} \neq 0$



$$T = \frac{I}{I_0} (100\%)$$

transmittance

B... rotační konstanta molekuly

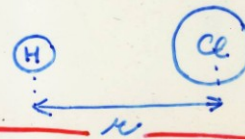
Pro vzdálenost dvou čar ve spektru platí: $\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 2B$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I \cdot c}$$

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

I ... moment setrvačnosti molekuly

Pro HCl : $I = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \cdot r^2$



Z naměřené hodnoty B a známých hmotností atomů lze vypočítat vzdálenost atomů: Př:

Pro HCl : $B = 10,5922 \text{ cm}^{-1} = 1059,22 \text{ m}^{-1}$, $A_r(H) = 1,008$,
 $A_r(Cl) = 35,453$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
 Určete vzdálenost atomů $H - Cl$.