

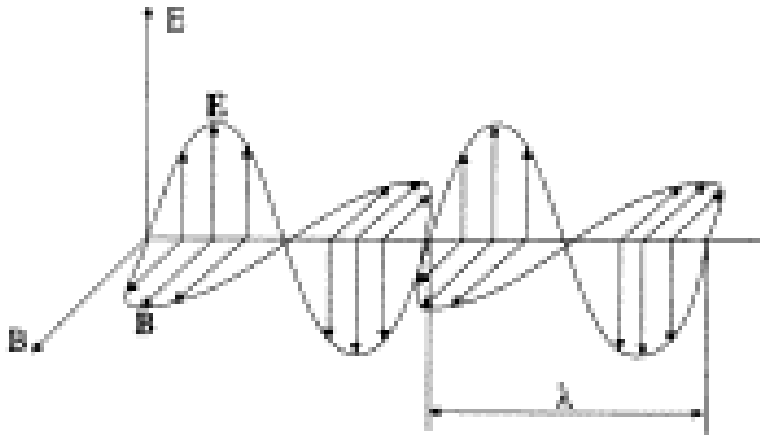
Základy fyzikálně- chemických metod



Fyzikálně-chemické metody

- **optické metody**
 - s výměnou E (UV-Vis, IR, μ , EPR, NMR, UPS, XPS, ESCA,...)
 - bez výměny E (refraktometrie, interferometrie, polarimetrie, ORD, CD, turbidimetrie, nefelometrie)
- **elektrochemické metody** (potenciometrické, voltametrické, vodivostní, coulometrické)
- **separační metody** (dest., extr., subl., chromatogr., MS,.....)
- kalorimetrické metody
- radiochemické metody
- ostatní metody

Optické metody



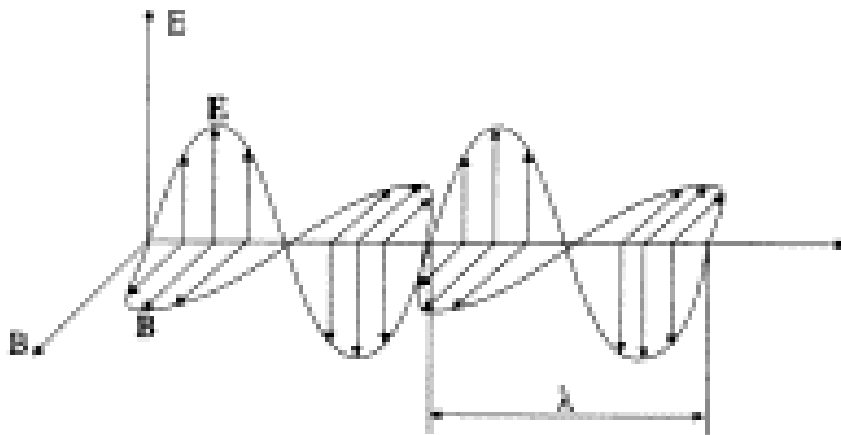
Okno je citlivé
na světlo o
vlnové délce
390-760 nm

Elektromagnetické vlnění



Elektromagnetické vlnění – má dvě navzájem neoddělitelné složky. Elektrickou - *vektor intenzity el. pole E* , magnetickou - *vektor mag. indukce B* .

Vektory E a B jsou navzájem kolmé, mají souhlasnou fázi a jejich kmity probíhají napříč ke směru, kterým se vlnění šíří.



Elektromagnetické spektrum
je škála elektromagnetického vlnění.

Elektromagnetické vlnění

□ charakteristiky elektromagnetického vlnění

- frekvence (kmitočet) ν jednotka 1 Hz
- vlnová délka λ jednotka m
- vlnočet $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ jednotka cm^{-1}
- energie E jednotka eV

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

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

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

$$h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Planckova rovnice a de Broglieův vztah

□ Planckův vyzařovací zákon konstatuje:

- Záření o frekvenci ν může být vyzařováno nebo pohlcováno jen po kvantech energie o velikosti

$$E = h \cdot \nu$$

- Planckova konstanta $h = (6,6256 \pm 0,0005) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

□ Pohybující se částici lze přiřadit určitou vlnovou délku podle de Broglieova vztahu

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}$$

- m -hmotnost částice, ν -její rychlost

Elektromagnetické vlnění

□ najděte dostupné charakteristiky záření o vlnové délce 400 nm

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------|
| • E (J) | □ $4,97 \cdot 10^{-19}$ J |
| • E (eV) | □ 3,11 eV |
| • E (kJ·mol ⁻¹) | □ 299,3 kJ·mol ⁻¹ |
| • ν (Hz) | □ $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz |
| • $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) | □ 25000 cm ⁻¹ |

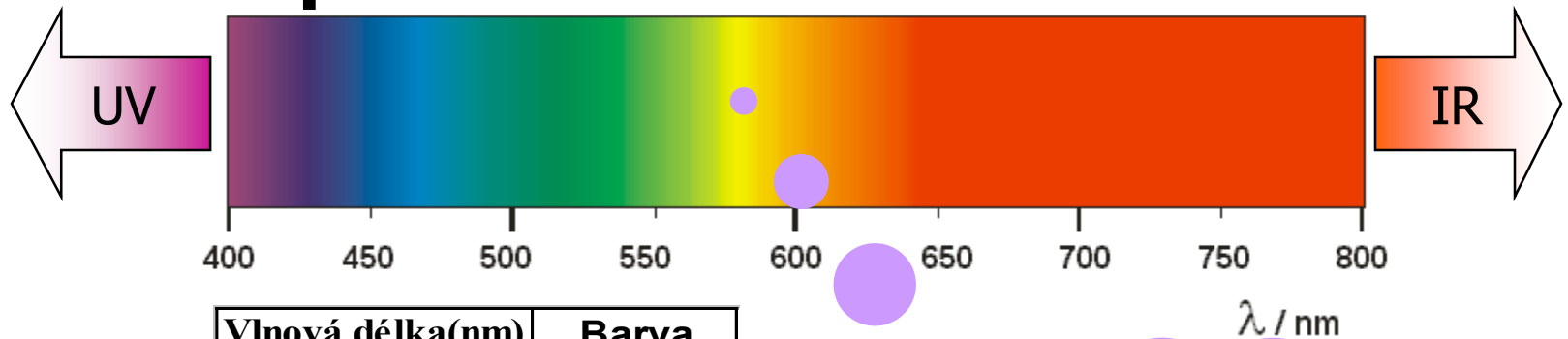
Rozdělení el.mag. vlnění

český název	frekvence	vlnová délka	anglické označení
gama záření	$10^{19} - 10^{24}$ Hz	$10^{-10} - 10^{-14}$ m	Gamma Rays
rentgenovo záření	$10^{16} - 10^{19}$ Hz	10 - 0,1 nm	X-Rays
ultrafialové záření	$10^{14} - 10^{16}$ Hz	400 - 10 nm	Ultra Violet (UV)
viditelné záření	10^{14} Hz	400 - 900 nm	Visible (VIS)
infračervené záření	$10^{10} - 10^{14}$ Hz	1 mm - 1 mm	Infra Red (IR)
mikrovlny	30 - 300 GHz	10 - 1 mm	Extremely High Frequency (EHF)
mikrovlny	3 - 30 GHz	100 - 10 mm	Super High Frequency (SHF)
ultra krátké vlny (UKV)	0,3 - 3 GHz	1 - 0,1 m	Ultra High Frequency (UHF)
velmi krátké vlny (VKV)	30 - 300 MHz	10 - 1 m	Very High Frequency (VHF)
krátké vlny (KV)	3 - 30 MHz	100 - 10 m	High Frequency (HF)
střední vlny (SV)	0,3 - 3 MHz	1 - 0,1 km	Medium Frequency (MF)
dlouhé vlny (DV)	30 - 300 kHz	10 - 1 km	Low Frequency (LF)
velmi dlouhé vlny	3 - 30 kHz	$10^2 - 10$ km	Very Low Frequency (VLF)
extrémně dlouhé vlny	0,3 - 3 kHz	$10^3 - 10^2$ km	Extremely Low Frequency (ELF)

Použité záření	Vlnová délka	Vlnčet [cm ⁻¹]	Frekvence [Hz]	Energie [eV]	Studovaný jev	Děje v molekule	Spektroskopie
<i>Radiové vlny</i>	1 – 1000 m	10 ⁻² – 10 ⁻⁵	10 ⁸ – 10 ⁵	4,14·10 ⁻⁷ - 4,14·10 ⁻¹⁰	absorpce v mag. poli	změna orientace jader. spinu	Nukleární magn. rezonance (NMR)
<i>Mikrovlnné</i>	1 – 1000 mm	10 – 10 ⁻²	10 ¹¹ - 10 ⁸	4,14·10 ⁻⁴ - 4,14·10 ⁻⁷	absorpce v mag. poli	změna orient. elektr. spinu	Elektronová spinová rezonance (EPR)
					absorpce	změna rot. stavu molekul.	Mikrovlnná
<i>Infračervené</i>	0,75-1000 μm	13 000 - 10	4 · 10 ¹⁴ - 1·10 ¹¹	1,66- 4,14·10 ⁻⁴	absorpce	změna vibr. a rot. stavu molekul.	Infračervená
<i>Ultrafialové a viditelné</i>	200 – 770 nm	50 000 – 12 987	10 ¹⁵ - 4·10 ¹⁴	4,14 - 1,66	absorpce	změna elektron. stavu molekul.	Elektronová či elektronická
					změna rychlosti šíření a absorpce polariz. záření	změna polarizovatelnosti molekuly	Optická rotační disperze (ORD) Církulární dichroismus (CD)
					neelastický rozptyl	změna vibr. a rot. stavu molekuly	Ramanova
					emise po předch. excitaci	změna elektron. stavu molekul.	Luminiscenční
<i>Ultrafialové vakuové</i>	10 – 200 nm	10 ⁶ – 50 000	10 ¹⁶ - 10 ¹⁵	41,4 – 4,14	fotoemise elektronu	ztráta valenčního elektronu	Ultrafialová fotoelektronová (UPS)
<i>Rentgenové</i>	10 ⁻¹ – 10 nm	10 ⁸ - 10 ⁶	10 ¹⁸ - 10 ¹⁶	4,14·10 ³ - 41,4	fotoemise elektronu	ztráta vnitř. elektronu	RTG fotoelektronová (XPS,ESCA)
<i>Gama</i>	10 ⁻³ – 10 ⁻¹ nm	10 ¹⁰ - 10 ⁸	10 ²⁰ - 10 ¹⁸	4,14·10 ⁵ - 4,14·10 ³	absorpce	změna stavu atom. jádra	Mössbauerova

Viditelné záření

Spektrum viditelného záření



Vlnová délka(nm)	Barva
400-435	fialová
435-480	modrá
480-490	zelenomodrá
490-500	modrozelená
500-560	zelená
560-580	žlutozelená
580-595	žlutá
595-610	oranžová
610-700	červená

ČOŽZMIF

Zdroje světla

- přirozené: slunce, oheň, hvězdy
- umělé: žárovka, zářivka, výbojka, laser

Zdroj záření

γ -zdroje jako např. ^{60}Co , ^{60}Ni

RTG trubice, synchrotron

W žárovka, deuteriová výbojka, laser

Nernstovo vlákno, laser

Klystron

Oscilující krystal, obvod stř. proudu s anténou

Druh záření

γ

RTG, vzdál. UV

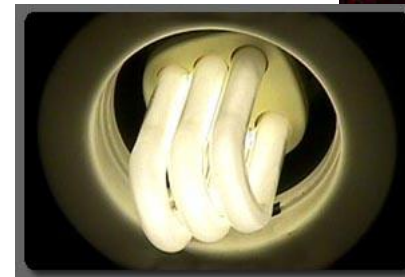
UV-Vis

IR

μ

radio

- chromatické: složené ze světla více vlnových délek, např. bílé světlo (složené ze sedmi barev)
- monochromatické: 1 vlnová délka – laser



Optické prostředí

a) podle průchodnosti světla

- průhledné – nedochází k rozptylu světla, např. *sklo*
- průsvitné – světlo se částečně rozptyluje, např. *matné sklo*
- neprůhledné – světlo se pohlcuje nebo odráží, např. *zrcadlo*

b) podle jiných vlastností prostředí:

- opticky homogenní – všude má stejné optické vlastnosti
- opticky izotropní – rychlost světla je všemi směry stejná
- opticky anizotropní – rychlost světla je závislá na směru šíření (krystal křemene)

Vlnové vlastnosti světla



- ❑ ODRAZ = reflexe
- ❑ LOM = refrakce
- ❑ SKLÁDÁNÍ = interference
- ❑ OHYB = difrakce

Refrakce



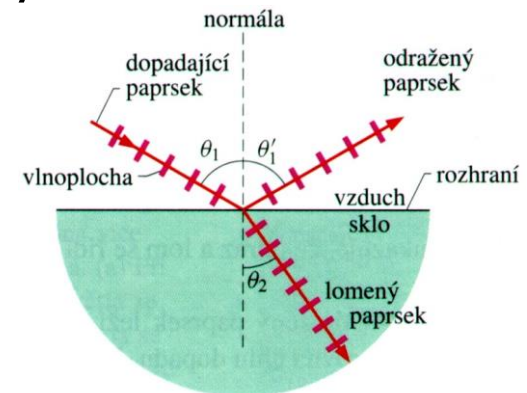
- Lom světla nastane, když světelný paprsek prochází do druhého prostředí.
- ☐ Zákon lomu (**Snellův zákon**)
- *Při šíření záření z prostředí opticky řidšího do prostředí opticky hustšího se paprsky lámou směrem ke kolmici. Při šíření záření z prostředí opticky hustšího do prostředí opticky řidšího se paprsky lámou směrem od kolmice.*

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$$

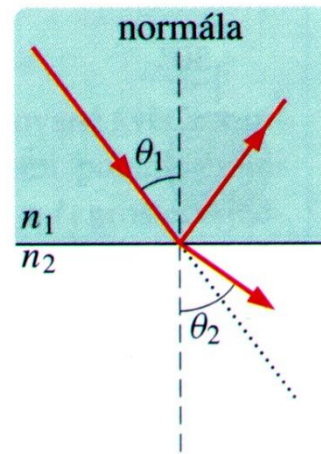
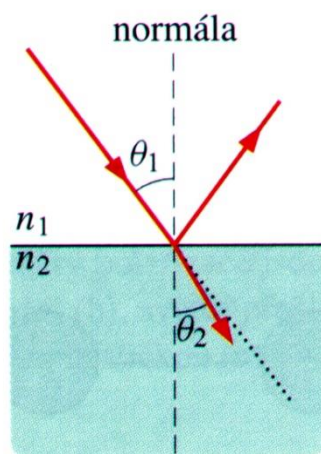
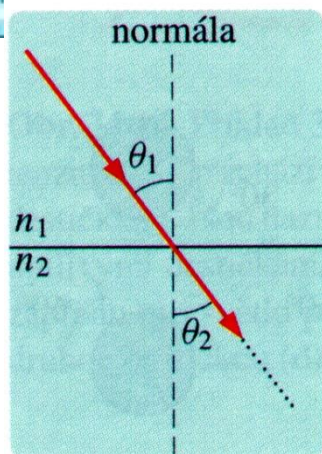
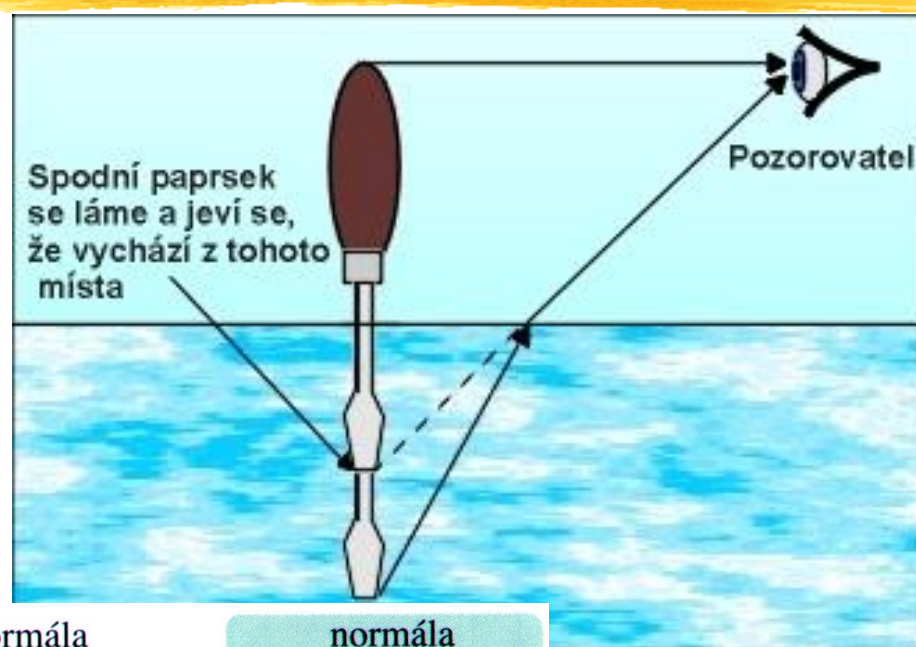
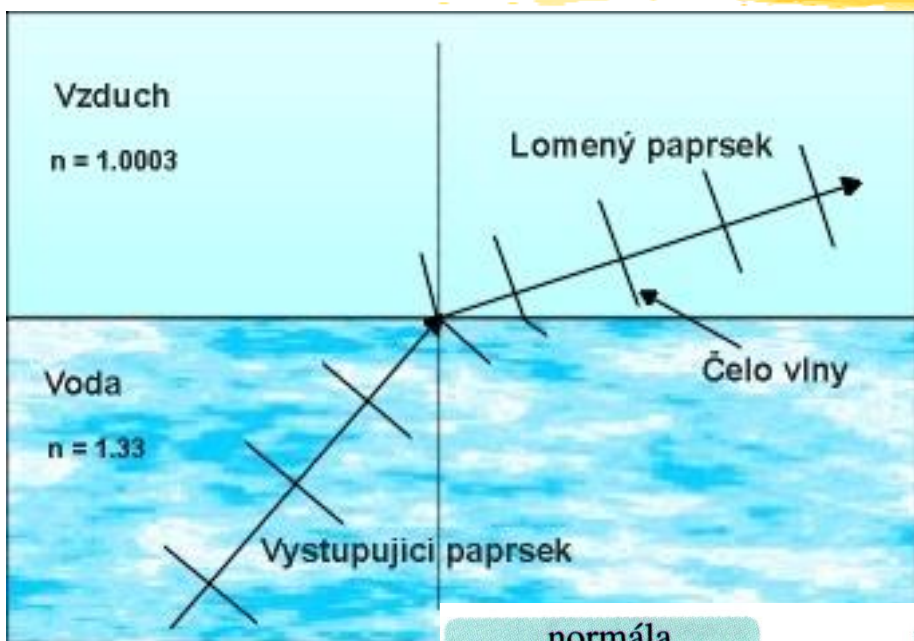
- ☐ **Index lomu n** je poměr rychlosti světla ve vakuu a rychlosti světla v daném prostředí

$$n = c/v$$

- Opticky hustší prostředí má větší index lomu

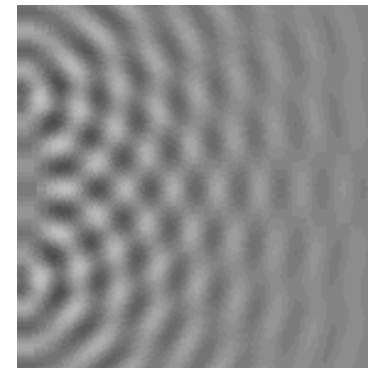
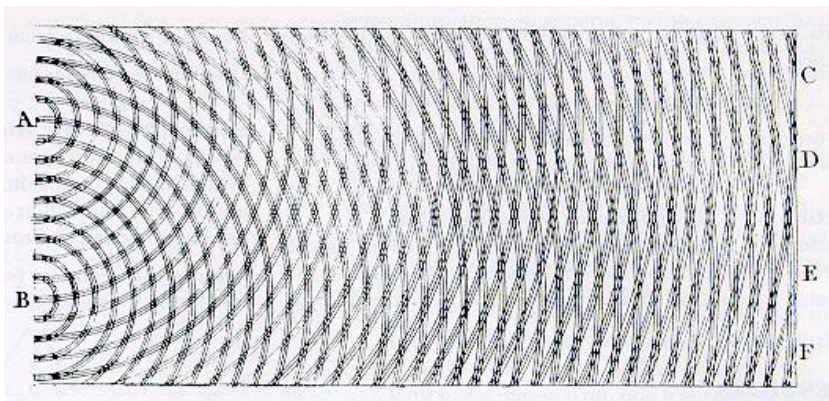


Refrakce



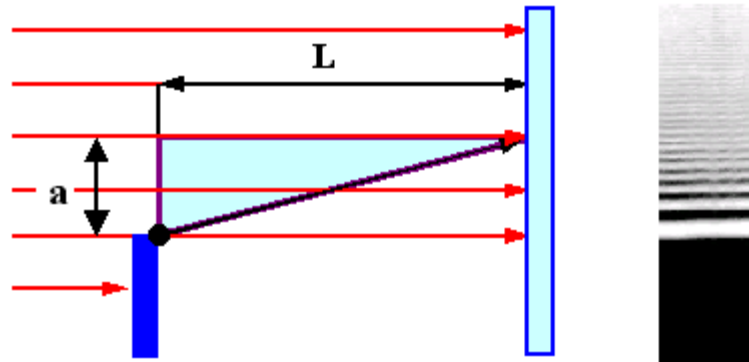
Interference

- Interference může nastat pouze tehdy, je-li splněna podmínka koherence.
- **PODMÍNKA KOHERENCE:**
 - paprsky musí mít stejnou frekvenci
 - paprsky musí být navzájem rovnoběžné
 - paprsky musí mít na sobě nezávislý dráhový rozdíl



Difrakce

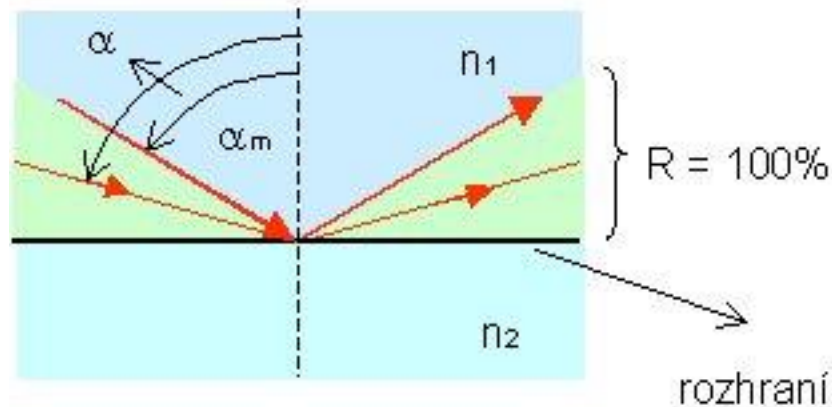
- **Ohyb** světla vznikne tehdy, když světlo narazí na překážku, která má přibližně stejnou velikost jako je velikost vlnové délky světla. Při ohybu světla dojde ke změně směru šíření světla, aniž by se změnilo prostředí - rozdíl od lomu



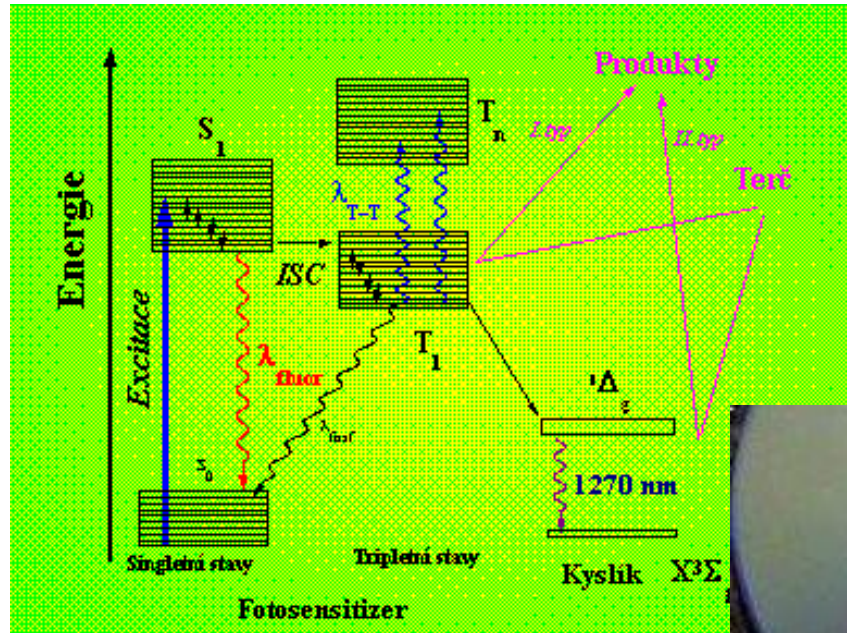
difrakce světla na hraně

Reflexe

- ❑ **Odraz** světla nastane, když světelný paprsek dopadá na rozhraní světelných prostředí a do druhého všechno nebo část světla nemůže proniknout.
- ❑ Velikost úhlu odrazu α' se rovná velikosti úhlu dopadu α . Odražený paprsek leží v rovině dopadu



Záření a látka



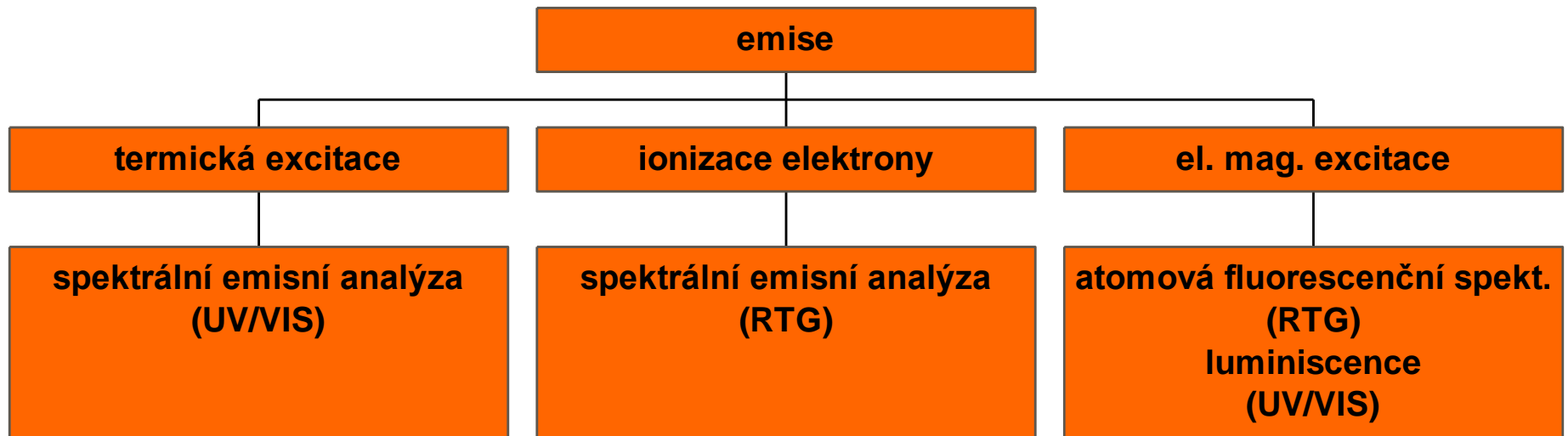
Studium látek

látku lze studovat pomocí tří typů záření

- emitovaného
- absorbovaného
- pozměněného



Emise záření

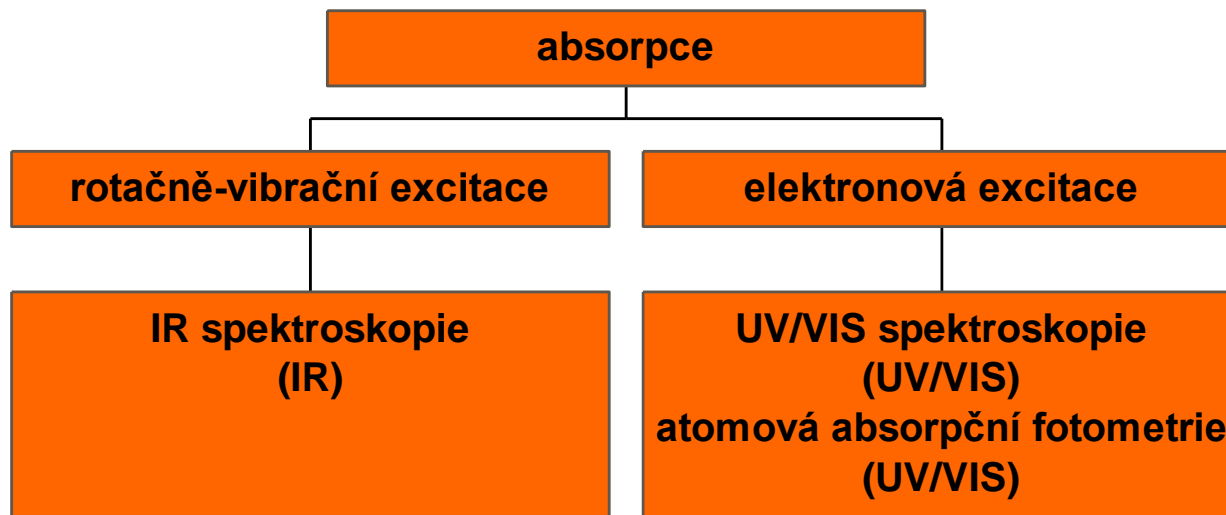


emise

absorpce

změna

Absorpce záření

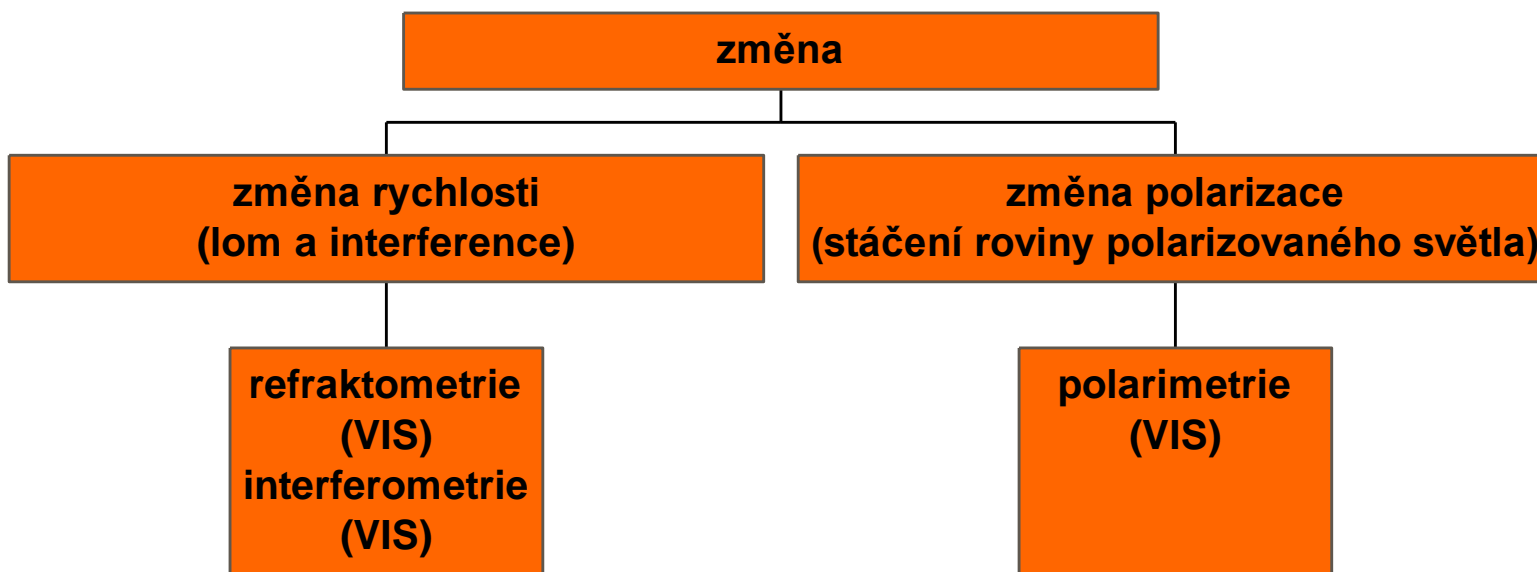


emise

absorpce

změna

Jiné změny



emise

absopce

změna

Molekulová x atomová spektroskopie

<i>Molekulová spektroskopie</i>	<i>Atomová spektroskopie</i>
informace o přítomnosti molekul, vazeb, funkčních skupin	informace o přítomnosti atomů
využití k identifikaci a stanovení	využití k důkazu a stanovení
vyžadují malých excitačních energií, UV, VIS, IR, μ -vlny, radiofr.	vyžadují vyšších excitačních energií, VIS, UV, RTG
vzorek v kyvetě	vzorek ve formě oblaku atomů
analyticky se využívá absorpce a fluorescence	analyticky se využívá absorpce, emise, fluorescence
spektra jsou pásová	spektra jsou čárová

Použité záření	Vlnová délka	Vlnočet [cm ⁻¹]	Frekvence [Hz]	Energie [eV]	Studovaný jev	Děje v molekule	Spektroskopie
<i>Radiové vlny</i>	1 – 1000 m	10 ⁻² – 10 ⁻⁵	10 ⁸ – 10 ⁵	4,14·10 ⁻⁷ - 4,14·10 ⁻¹⁰	absorpce v mag. poli	změna orientace jader. spinu	Nukleární magn. rezonance (NMR)
<i>Mikrovlnné</i>	1 – 1000 mm	10 – 10 ⁻²	10 ¹¹ - 10 ⁸	4,14·10 ⁻⁴ - 4,14·10 ⁻⁷	absorpce v mag. poli	změna orient. elektr. spinu	Elektronová spinová rezonance (EPR)
					absorpce	změna rot. stavu molekul.	Mikrovlnná
<i>Infračervené</i>	0,75-1000 μm	13 000 - 10	4 · 10 ¹⁴ – 1·10 ¹¹	1,66- 4,14·10 ⁻⁴	absorpce	změna vibr. a rot. stavu molekul.	Infračervená
<i>Ultrafialové a viditelné</i>	200 – 770 nm	50 000 – 12 987	10 ¹⁵ - 4·10 ¹⁴	4,14 - 1,66	absorpce	změna elektron. stavu molekul.	Elektronová či elektronická
					změna rychlosti šíření a absorpce polariz. záření	změna polarizovatelnosti molekuly	Optická rotační disperze (ORD) Církulární dichroismus (CD)
					neelastický rozptyl	změna vibr. a rot. stavu molekuly	Ramanova
					emise po předch. excitaci	změna elektron. stavu molekul.	Luminiscenční
<i>Ultrafialové vakuové</i>	10 – 200 nm	10 ⁶ – 50 000	10 ¹⁶ - 10 ¹⁵	41,4 – 4,14	fotoemise elektronu	ztráta valenčního elektronu	Ultrafialová fotoelektronová (UPS)
<i>Rentgenové</i>	10 ⁻¹ – 10 nm	10 ⁸ - 10 ⁶	10 ¹⁸ - 10 ¹⁶	4,14·10 ³ - 41,4	fotoemise elektronu	ztráta vnitř. elektronu	RTG fotoelektronová (XPS,ESCA)
<i>Gama</i>	10 ⁻³ – 10 ⁻¹ nm	10 ¹⁰ - 10 ⁸	10 ²⁰ - 10 ¹⁸	4,14·10 ⁵ - 4,14·10 ³	absorpce	změna stavu atom. jádra	Mössbauerova

