

chroizm kołowy jest dodatni, zaś dyspersja skręcalności optycznej dla $\lambda > \lambda_0$ przechodzi przez maksimum (dodatni efekt Cottona). Jest on przedstawiony na rys.1.129. Jeżeli $a_L < a_R$, to dichroizm kołowy jest ujemny, natomiast przy $\lambda > \lambda_0$ przypada minimum krzywej ORD (ujemny efekt Cottona).

Aktywność optyczną i efekt Cottona objaśnia się obecnie analogicznie jak zjawiska Faradaya czy Kerra, tzn. wiąże się z wpływem momentów dipolowych indukowanych w poszczególnych fragmentach cząsteczek (atomów i grup atomowych) na elektrony w sąsiednich fragmentach.

Analiza przebiegu krzywych CD i krzywych ORD w szerokim zakresie długości fal daje istotne informacje o strukturze związków optycznie czynnych, jak: sterydy, terpeny, polipeptydy, proteiny, kompleksy metaloorganiczne i in. Podstawowe badania w tej dziedzinie przeprowadził (poczynając od 1955 roku) Djerassi.

1.31. Spektrofotometria

1.31.1. Podstawy ogólne

Promieniowanie elektromagnetyczne jest formą energii występującą w postaci fal elektromagnetycznych, które rozchodzą się w próżni z prędkością $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Odcinek osi x wzdłuż kierunku promieniowania, na którym składowa $E(H)$ osiąga wszystkie wartości od zera poprzez $-E_0(H_0) + E_0(H_0)$ do zera (rys.1.116), nazywa się długością fali promieniowania λ . Jeżeli promieniowanie przebiega w próżni w ciągu jednej sekundy drogę c , a długość jego fali wynosi λ , to liczba drgań pola w ciągu jednej sekundy wynosi

$$\nu = \frac{c}{\lambda} . \quad (1.451)$$

Częstość drgań można również wyrazić w inny sposób, a mianowicie jako liczbę drgań pola przypadającą na 1 cm drogi przebytej przez promieniowanie. Jeżeli liczba drgań na sekundę

wynosi ν , a promieniowanie przebiega w ciągu jednej sekundy drogę c centymetrów, to na 1 cm drogi przypadnie

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (1.452)$$

Tak wyrażoną częstość drgań nazywa się liczbą falową.

Omówione cechy promieniowania są jego cechami natury falowej. Jednak w wielu zjawiskach promieniowanie przejawia swą naturę korpuskularną. Z tego punktu widzenia, wiązka promieniowania jest zbiorem porcji energii, czyli kwantów energii biegnących w kierunku rozchodzenia się promieniowania. Wielkość energii pojedynczego kwantu promieniowania, zwanego fotonem, określa zależność Plancka

$$\varepsilon = h\nu \quad \text{lub} \quad \varepsilon = h\bar{\nu}c. \quad (1.453)$$

W wyrażeniach tych h jest uniwersalną stałą fizyczną, zwaną stałą Plancka. Wynosi ona $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.

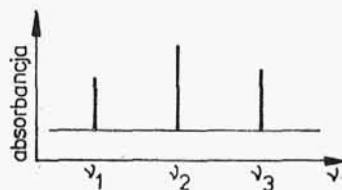
Oddziaływanie między promieniowaniem elektromagnetycznym a substancją, polegające na pochłanianiu części promieniowania przez substancję (absorpcja) lub oddawaniu części energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego (emisja), jest domeną spektroskopii.

Jedną z metod spektroskopowych jest spektrofotometria. Polega ona na badaniu absorpcji zachodzącej podczas przechodzenia światła przez próbkę badanej substancji (gazowej, ciekłej, stałej w roztworze lub w zawieszynie). Spektrofotometria obejmuje trzy zakresy promieniowania elektromagnetycznego:

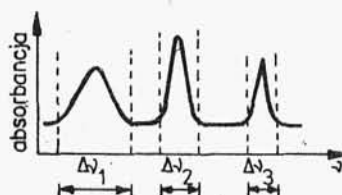
- 1) promieniowanie nadfioletowe UV (ultraviolet) w zakresie liczb falowych $50000 \div 25000 \text{ cm}^{-1}$ ($200 \div 400 \text{ nm}$),
- 2) promieniowanie widzialne VIS (visible) w zakresie liczb falowych $25000 \div 12500 \text{ cm}^{-1}$ ($400 \div 800 \text{ nm}$),
- 3) promieniowanie podczerwone IR (infrared) w zakresie liczb falowych $5000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2000 \div 25000 \text{ nm}$).

Jeżeli światło przechodzące przez substancję przezroczystą przepuści się przez pryzmat, to otrzyma się widmo z ciemnymi pasami w miejscu promieniowania pochłoniętego. Widma są rejestrowane na papierze w postaci wykresu intensywności absorpcji w funkcji długości fali lub liczby falowej.

Jeżeli wiązka promieniowania polichromatycznego oddziałuje z rodzajem chemicznym (który stanowi fazę gazową składającą się z pojedynczych atomów), to ze zbioru fotonów o różnych częstościach powinny być zaabsorbowane tylko fotony o częstościach charakterystycznych, np. ν_1 , ν_2 , ν_3 , a reszta powinna być przepuszczona przez badany rodzaj chemiczny. Widmo powinno wyglądać tak, jak na rys.1.130.



Gdyby rodzaj chemiczny składał się z cząsteczek, wtedy w widmie zamiast linii o częstościach: ν_1 , ν_2 , ν_3 powinno się otrzymać pasma o szerokości $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$. W rzeczywistości kształt widma jest taki, jak na rys.1.130. Pasma mają kształt



Rys.1.130

krzywych dzwonowych o różnej szerokości. Są trzy przyczyny tego zjawiska. Pierwszą jest rozmycie skwantowanych poziomów energetycznych. Rozmycie to tłumaczy zasada nieoznaczoności Heisenberga. Wynika ona z zakłócenia obiektu przez sam fakt obserwowania go.

Fizyka klasyczna zawsze oddzielała obserwatora od obserwowanego procesu. Lot balonu nie jest w najmniejszej mierze zakłócony przez obecność lub nieobecność świadków. Oczywiście, zdawano sobie sprawę z tego, że nawet światło padające na balon zakłóca w jakimś stopniu jego ruch. Ale zawsze zakładano, że staranna procedura eksperymentalna może zredukować zakłócenia do minimum.

Mechanika kwantowa zmieniła te przekonania. Dla cząstek mających obok właściwości korpuskularnych również falowe, nie można w dowolny sposób zmniejszać wpływu spowodowanego pomiarem. Aby pomiar był możliwy, potrzebny jest przynajmniej jeden kwant energii. Wynikiem działania tego kwantu jest zakłócenie obserwowanego obiektu w zupełnie przypadkowy i nie kontrolowany sposób i niemożliwe jest poprawienie tego pomiaru.

Jeżeli chcielibyśmy wyznaczyć położenie i pęd jakiegoś indywiduum molekularnego (np. elektronu), to niepewność okre-

ślenia położenia Δx będzie tym mniejsza, im mniejsza będzie długość fali promieniowania użytego do pomiaru. Jednakże wtedy energia kwantów promieniowania oświetlającego jest wysoka i kwant w zderzeniu z elektronem zmieni jego pęd, czyli niepewność określenia pędu Δp wzrośnie. Można zmniejszyć niepewność określenia pędu Δp stosując promieniowanie o dłuższej fali, ale wówczas znacznie wzrasta Δx . Iloczyn tych niepewności nie może być mniejszy od elementarnego kwantu działania \hbar

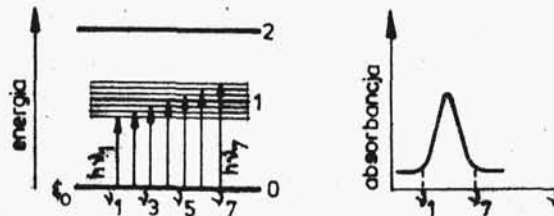
$$\Delta p \Delta x \geq \hbar. \quad (1.454)$$

Nierówność ta stanowi jedno ze sformułowań zasady nieoznaczoności i wskazuje, że nie można jednocześnie ustalić pędu i położenia danego obiektu z dowolną dokładnością. Niezależnie od tego, jak czułe instrumenty pomiarowe będą wykorzystane do pomiaru oraz jak staranne procedury będą zastosowane, przynajmniej w jednym z tych pomiarów będzie zawarty błąd, którego nie można zredukować.

Stosując tę zasadę do spektroskopii mówimy, że iloczyn szerokości poziomu energetycznego $\Delta \varepsilon$ i czasu życia cząsteczki na tym poziomie τ nie może być mniejszy od stałej Plancka, podzielonej przez 2π

$$\Delta \varepsilon \tau \geq \hbar.$$

Im krótszy jest czas życia τ na danym poziomie energetycznym, tym bardziej rozmyte jest pasmo odpowiadające przejściu związanemu z tym poziomem. Jeżeli natomiast czas życia jest długi, to pasmo jest wąskie i, tak jest zwykle, na poziomie zerowym (rys.1.131).

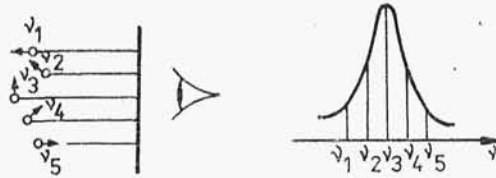


Rys.1.131

Często zdarza się, że oba poziomy, między którymi następuje przejście, są rozmyte. Wtedy kontur pasma jest szerszy.

Drugą przyczyną rozmycia pasma jest zjawisko Dopplera. W swym bezwładnym ruchu translacyjnym jedne cząsteczki zbliżają się do obserwatora (lub aparatury rejestrującej), a inne oddalają się.

Jeżeli cząsteczka się zbliża, to promieniowanie ma częstotliwość podwyższoną, gdy się oddala ma częstotliwość obniżoną (rys.1.132).



Rys.1.132

Trzecią przyczyną rozciągnięcia pasma jest niedoskonałość układu optycznego (pryzmatów, soczewek) oraz skończona szerokość szczeliny wejściowej i wyjściowej w spektrofotometrze. Ponieważ energia promieniowania monochromatycznego jest proporcjonalna do kwadratu szerokości szczeliny, zmniejszanie tej szerokości pociąga za sobą gwałtowny spadek energii promieniowania, którą odpowiednie detektory zamieniają na sygnał elektryczny. Czułość spektrofotometru wynika z kompromisu pomiędzy stopniem wzmocnienia sygnału elektrycznego a poziomem szumów wzmacniacza.

1.31.2. Prawa absorpcji światła

Jeżeli równoległa wiązka promieniowania monochromatycznego o natężeniu I_0 przechodzi przez warstwę substancji czystej (lub warstwę jej roztworu) o grubości b , wówczas część tego promieniowania równa I_{odb} ulega odbiciu na granicy lub rozpraszaniu, a część równą I_a absorbuje badana substancja. Przez próbkę substancji przechodzi pozostała część promieniowania równa I , można zatem przyjąć, że

$$I_0 = I_{odb} + I_a + I \quad (1.455)$$

lub

$$\frac{I_{odb}}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I}{I_0} = 1. \quad (1.456)$$

Jeżeli promieniowanie pada prostopadle do powierzchni, natężenie wiązki odbitej $I_{odb} = 0$ i można je pominąć. Stosunek I/I_0 , który określa, jaka część promieniowania padającego została przepuszczona przez substancję, nosi nazwę transmitancji lub przepuszczalności

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (1.457)$$

Ułamek promieniowania zaabsorbowanego określa wielkość zwana absorpcją

$$\text{absorpcja} = \frac{I_0 - I}{I_0}. \quad (1.458)$$

Po przejściu światła o natężeniu I_x przez warstewkę o grubości db natężenie zmniejszy się o dI_x . Osłabienie względne, czyli stosunek dI_x/I_x , jest proporcjonalne do db

$$\frac{dI_x}{I_x} = -k db, \quad (1.459)$$

gdzie k jest współczynnikiem proporcjonalności zależnym od właściwości środowiska i długości zaabsorbowanej fali. Znak minus wskazuje, że natężenie promieniowania maleje, gdy grubość warstwy rośnie. Po scałkowaniu w granicach od I_0 do I otrzymujemy

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kb, \quad I = I_0 e^{-kb}. \quad (1.460)$$

Natężenie promieniowania monochromatycznego maleje wykładniczo ze wzrostem grubości warstwy ośrodka jednorodnego, przez który to promieniowanie przechodzi. Jest to treść prawa absorpcji, zwanego prawem Lamberta (1760 r.), a niekiedy prawem Bouguera-Lamberta.

Po wprowadzeniu logarytmów dziesiętnych i zmianie znaku, prawo Lamberta przybiera postać

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k b}{2,303} = A, \quad (1.461)$$

gdzie A - absorbancja, którą nazywano dawniej gęstością optyczną D lub ekstynkcją E .

Natężenie I może ulegać zmianie od zera do natężenia początkowego I_0 . Stąd logarytm stosunku tych wielkości zmieniałby się od zera do nieskończoności. W praktyce absorbancja rzadko przybiera wartości większe od 3.

Miedzy transmitancją T a wartością absorbancji A istnieje następująca zależność logarytmiczna

$$A = \log \frac{100}{T}, \quad (1.462)$$

ponieważ wartość transmitancji podaje się w procentach. Z tej zależności wynika, że wartość $A = 3$ jest wtedy, gdy natężenie światła przechodzącego jest 10^3 razy mniejsze niż padającego ($I = 0,1\% I_0$).

Jeżeli światło przechodzi przez roztwór, w którym składnik absorbuje promieniowanie, a rozpuszczalnik nie (współczynnik absorpcji rozpuszczalnika równa się zero), to natężenie promieniowania przechodzącego będzie proporcjonalne do grubości warstwy i stężenia składnika. Określa to prawo Lamberta-Beera (1852 r.), nazywane też niekiedy prawem Bouguera-Lamberta-Beera

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k b c \quad \text{albo} \quad I = I_0 e^{-kbc} \quad (1.463)$$

lub

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a b c, \quad (1.464)$$

gdzie $a = \frac{k}{2,303}$.

Współczynnik absorbancji a jest właściwością substancji (właściwość intensywna), natomiast absorbancja jest właściwością określonej próbki substancji (właściwość ekstensywna) i wobec tego zmienia się wraz ze zmianą stężenia i grubości warstwy.

W roztworach, w których istnieją silne oddziaływania międzycząsteczkowe, względnie badane substancje rozpuszczone ulegają np. agregacji, tworzą kompleksy itp., obserwuje się wyraźne (niekiedy bardzo duże) odchylenia od prawa Lamberta-Beera; współczynnik a zależy wtedy również od stężenia.

Jeżeli stężenie c wyrażone jest w $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, grubość warstwy b w cm , wówczas współczynnik a nosi nazwę właściwego współczynnika absorpcji. Jeżeli stężenie roztworu wyrażone jest w molach na dm^3 , współczynnik a nazywamy molowym współczynnikiem absorpcji¹⁾ i oznaczamy literą ϵ .

Dla roztworu wieloskładnikowego absorpcja równa się sumie absorpcji poszczególnych składników

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots A_n. \quad (1.465)$$

1.31.3. Formy energii cząsteczek

Spektroskopia absorpcyjna polega na pochłanianiu części promieniowania. Prowadzi to do wzrostu energii cząsteczek. Energia atomów i cząsteczek przejawia się w różnych postaciach ruchu. Przemieszczanie się ich w przestrzeni nazywamy ruchem translacyjnym. Energia translacji może się zmieniać w sposób ciągły, tak jak w sposób ciągły zmienia się temperatura. Jest ona proporcjonalna do temperatury, a współczynnikiem proporcjonalności jest stała Boltzmanna $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczki można rozłożyć na składowe wzdłuż trzech osi współrzędnych

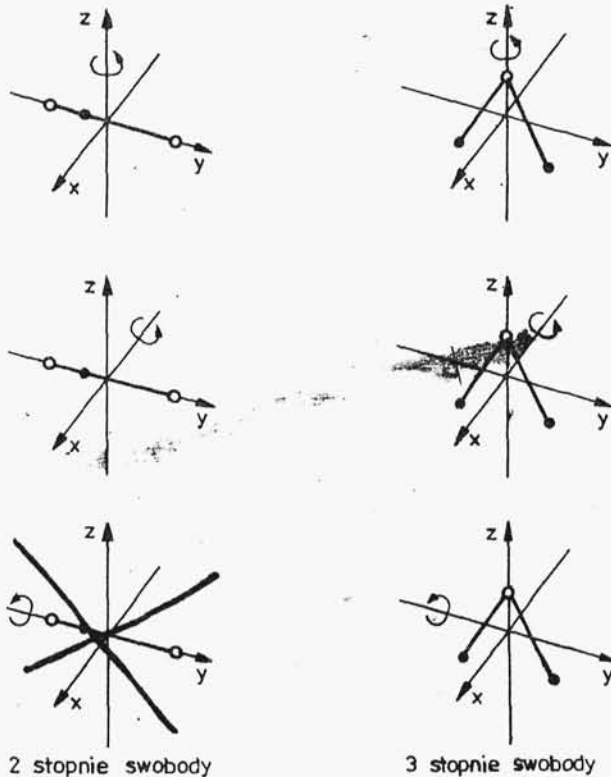
$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \end{aligned} \quad (1.466)$$

Te ruchy, w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach, mogą służyć jako ilustracja pojęcia stopni swobody. Z zasady ekwipartycji energii (według której z każdym wyrazem opisującym energię cząsteczek, zawierającym kwadrat którejkolwiek współrzędnej prędkości lub pędu jest związana energia równa $1/2 kT$) wynika, że średnia energia kinetyczna cząsteczki na

¹⁾ Od angielskiego terminu molar absorptivity.

stopień swobody wynosi $1/2 kT$, czyli średnia energia translacji cząsteczki niezależnie od jej wielkości i masy wynosi $3/2 kT$. Daje to w temperaturze 298 K wartość $\epsilon = 6,2 \cdot 10^{-21}$ J.

Drugą formą energii, która odnosi się tylko do cząsteczek, jest energia rotacji. Ruch ten można również rozłożyć na 3 składowe wokół 3 osi wzajemnie do siebie prostopadłych, czyli przypisać mu również 3 stopnie swobody. Jeżeli obracająca się cząsteczka jest liniowa, to ma tylko 2 stopnie swobody, ponieważ energia rotacji wokół osi cząsteczki jest tak mała, że ją zaniedbujemy (rys.1.133).



Rys.1.133

Trzecią formą energii, także odnoszącą się tylko do cząsteczek, jest energia oscylacji. Atomy w cząsteczce są połączone wiązaniami utworzonymi przez elektrony walencyjne. Wiązania

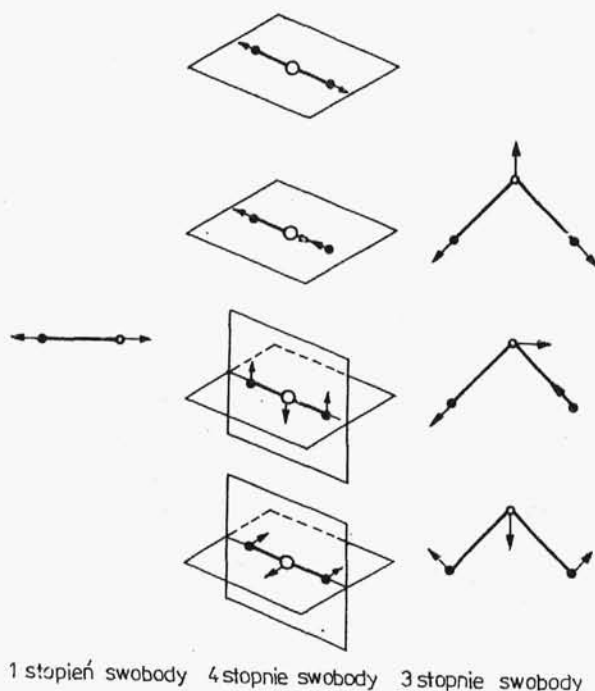
nie są całkowicie sztywne, lecz zachowują się jak sprężyny, które wiążą zrzęby atomowe, czyli jądra otoczone powłokami elektronów nie biorących udziału w wiązaniach. Układ kulek (zrzębów atomowych) połączonych sprężynami, drgających wokół położenia równowagi, jest mechanicznym modelem cząsteczki.

Gdyby atomy tworzące cząsteczkę były swobodne, każdy z nich miałby 3 stopnie swobody ruchu translacyjnego, czyli n atomów w cząsteczce miałoby $3n$ stopni swobody. W przestrzeni przemieszcza się jednak cała cząsteczka i na ten ruch przypadają 3 stopnie swobody. Ponadto, cząsteczka wykonuje ruch rotacyjny, na który przypadają 3 lub 2 stopnie swobody. Reszta stopni swobody przypada na oscylacje. Liczba stopni swobody oscylacji wynosi więc:

$$3n - 3 - 3 = 3n - 6 - \text{w cząsteczkach nieliniowych,}$$

$$3n - 3 - 2 = 3n - 5 - \text{w cząsteczkach liniowych.}$$

Przypadki oscylacji pokazuje rys.1.134.



Rys.1.134

Czwartą formą energii cząstek jest energia elektronów. Jest to energia kinetyczna elektronów w atomach i cząsteczkach i energia potencjalna przyciągania elektronów przez jądra i odpychania ich przez sąsiadujące elektrony. Dla ruchu elektronów nie ma modelu analogicznego do modelu rotacji czy oscylacji. Nie przyporządkowuje się też elektronom stopni swobody, gdyż byłoby to zbyt skomplikowane a mało użyteczne.

Z przedstawionych form energii atomów i cząsteczek tylko energia translacji może się zmieniać w sposób ciągły. Pozostałe formy energii cząsteczek są skwantowane. Energia translacji jest przekazywana w zderzeniach i może przekształcić się w energię rotacyjną, oscylacyjną i inne, jeżeli przekazana w zderzeniu porcja energii odpowiada przypadkowo różnicy poziomów energetycznych.

2. METODY EKSPERYMENTALNE STOSOWANE W LABORATORIUM

2.1. Wyznaczanie równowagi ciecz-para metodą dynamiczną z obiegiem obu faz

Pomiar równowagi ciecz-para prowadzony jest zawsze w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.

Do najczęściej stosowanych metod badania równowagi ciecz-para należą metody: statyczna, dynamiczna i chromatograficzna.

Metoda statyczna polega na umieszczeniu odgazowanej próbki w dokładnie termostатовanym naczyniu pomiarowym i oznaczeniu ciśnienia po ustaleniu się równowagi termodynamicznej ($\Delta G = 0$) dla danej temperatury oraz składu współistniejących faz.

Metody dynamiczne wyznaczania równowagi ciecz-para można podzielić na następujące grupy: metody z obiegiem obu faz,