

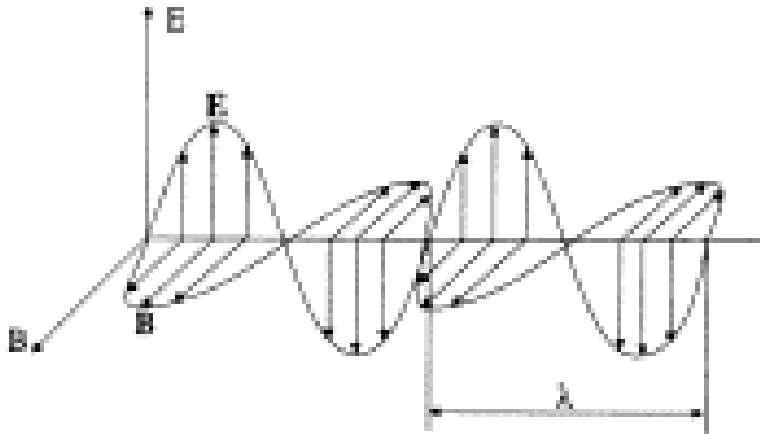
# **Základy fyzikálně- chemických metod**



# Fyzikálně-chemické metody

- **optické metody**
  - s výměnou E (UV-Vis, IR,  $\mu$ , 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



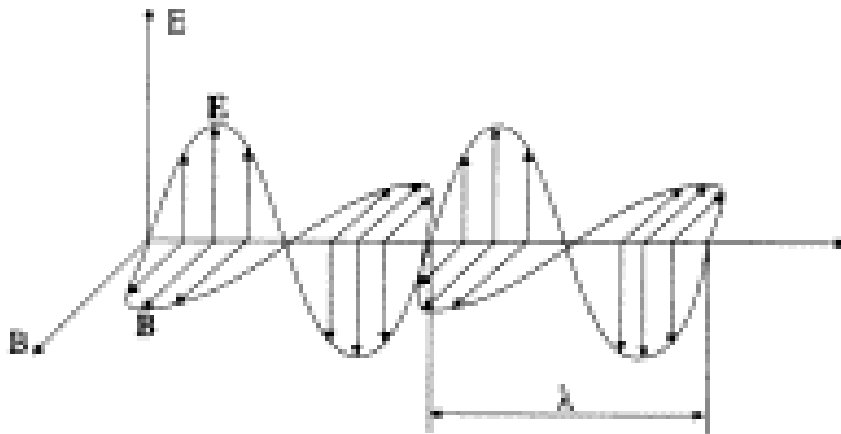
Okno je citlivé  
na světlo o  
vlnové délce  
390-760 nm

# 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)  $\nu$  jednotka 1 Hz
- vlnová délka  $\lambda$  jednotka m
- vlnočet  $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$  jednotka  $\text{cm}^{-1}$
- energie  $E$  jednotka eV

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

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

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

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

# Rychlost světla

- v různých prostředích se světlo šíří různou rychlostí
- nejrychleji se světlo šíří ve vakuu (důležitá fyzikální konstanta)
- v látkovém prostředí je rychlost světla vždy menší
- ovlivněna vlastnostmi prostředí, ale i frekvencí světla

| <i>Optické prostředí</i> | <i>Rychlost světla (km/s)</i> |
|--------------------------|-------------------------------|
| vakuum                   | 300 000                       |
| led                      | 229 000                       |
| voda                     | 225 000                       |
| sklo                     | 150 000 - 200 000             |
| diamant                  | 124 000                       |

# Planckova rovnice a de Broglieův vztah

□ Planckův vyzařovací zákon konstatuje:

- Záření o frekvenci  $\nu$  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,  $\nu$ -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<sup>-1</sup>) □ 299,3 kJ·mol<sup>-1</sup>
- $\nu$  (Hz) □  $7,5 \cdot 10^{14}$  Hz
- $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) □ 25000 cm<sup>-1</sup>



# Elektromagnetické vlnění

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 4,97 \cdot 10^{-19} J$$

$$E = \frac{E(J)}{e} = \frac{4,97 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 3,105 eV$$

$$E = E(J) \cdot N_A = 4,97 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 299,3 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 7,5 \cdot 10^{14} Hz$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \cdot 10^{-9}} = 25 \cdot 10^5 m^{-1} = 25 \cdot 10^3 cm^{-1}$$

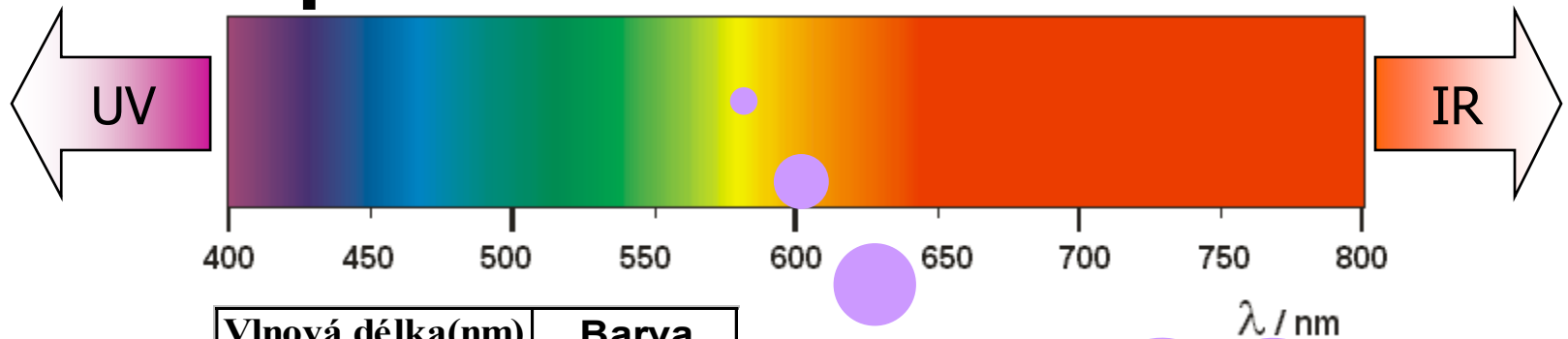
# Rozdělení el.mag. vlnění

| 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 <sup>-1</sup> ]          | Frekvence [Hz]                            | Energie [eV]                                   | Studovaný jev                                     | Děje v molekule                   | Spektroskopie                                                 |
|---------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <i>Radiové vlny</i>             | 1 – 1000 m                             | 10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>8</sup> – 10 <sup>5</sup>         | 4,14·10 <sup>-7</sup> - 4,14·10 <sup>-10</sup> | absorpce v mag. poli                              | změna orientace jader. spinu      | Nukleární magn. rezonance (NMR)                               |
| <i>Mikrovlnné</i>               | 1 – 1000 mm                            | 10 – 10 <sup>-2</sup>               | 10 <sup>11</sup> - 10 <sup>8</sup>        | 4,14·10 <sup>-4</sup> - 4,14·10 <sup>-7</sup>  | 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 <sup>14</sup> - 1·10 <sup>11</sup> | 1,66- 4,14·10 <sup>-4</sup>                    | absorpce                                          | změna vibr. a rot. stavu molekul. | Infračervená                                                  |
| <i>Ultrafialové a viditelné</i> | 200 – 770 nm                           | 50 000 – 12 987                     | 10 <sup>15</sup> - 4·10 <sup>14</sup>     | 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)<br>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 <sup>6</sup> – 50 000            | 10 <sup>16</sup> - 10 <sup>15</sup>       | 41,4 – 4,14                                    | fotoemise elektronu                               | ztráta valenčního elektronu       | Ultrafialová fotoelektronová (UPS)                            |
| <i>Rentgenové</i>               | 10 <sup>-1</sup> – 10 nm               | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>6</sup>   | 10 <sup>18</sup> - 10 <sup>16</sup>       | 4,14·10 <sup>3</sup> - 41,4                    | fotoemise elektronu                               | ztráta vnitř. elektronu           | RTG fotoelektronová (XPS,ESCA)                                |
| <i>Gama</i>                     | 10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-1</sup> nm | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>8</sup>  | 10 <sup>20</sup> - 10 <sup>18</sup>       | 4,14·10 <sup>5</sup> - 4,14·10 <sup>3</sup>    | 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

$\gamma$ -zdroje jako např.  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$

RTG trubice, synchrotron

W žárovka, deuteriová výbojka, laser

Nernstovo vlákno, laser

Klystron

Oscilující krystal, obvod stř. proudu s anténou

## Druh záření

$\gamma$

RTG, vzdál. UV

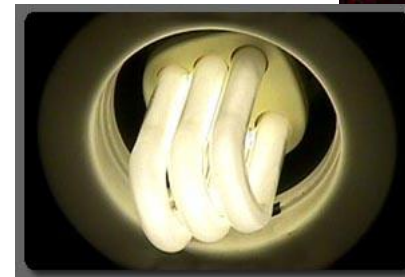
UV-Vis

IR

$\mu$

radio

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



# Optické prostředí

- prostředí, kterým se šíří světlo
- ovlivňuje šíření světla

## a) podle průchodnosti světla

- průhledné – nedochází k rozptylu světla
  - např. čiré *sklo, vzduch, voda*
  - **Čiré** = *voda, sklo*
  - **Barevné** – *propouští světlo určitých barev*
- průsvitné – světlo částečně prochází, částečně se rozptyluje
  - např. *matné sklo*
- neprůhledné – světlo se pohlcuje nebo odráží
  - např. *zrcadlo, zdi...*



## 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)

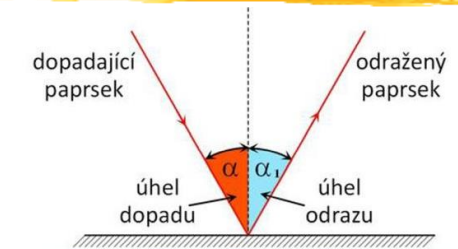
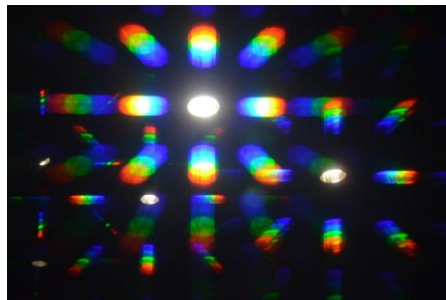
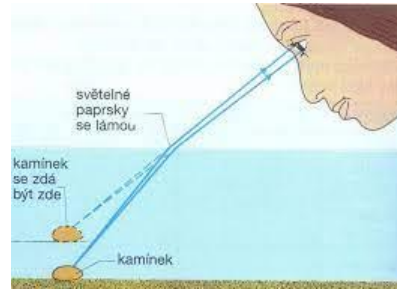
# Vlnové vlastnosti světla

□ ODRAZ = reflexe

□ LOM = refrakce

□ SKLÁDÁNÍ = interference

□ OHYB = difrakce

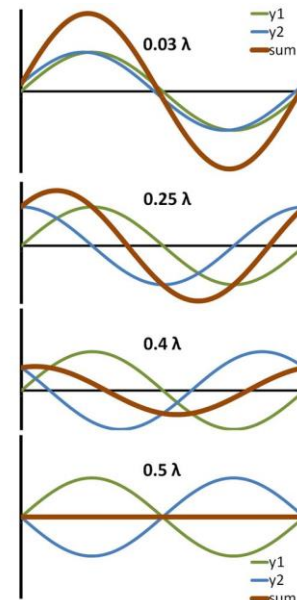


## ZÁKON ODRAZU

úhel odrazu = úhel dopadu

$$\alpha_1 = \alpha$$

*Dopadající i odražený paprsek leží ve stejné rovině s kolmicí dopadu.*



# Refrakce



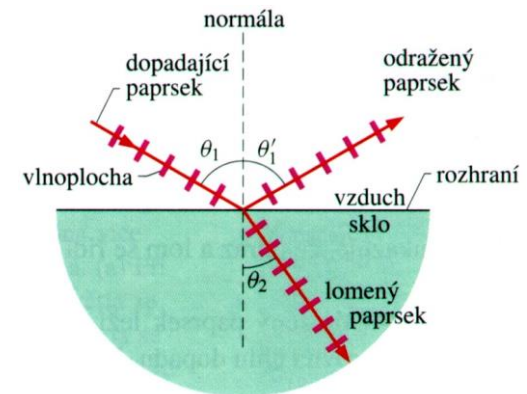
- **Lom světla** nastane, když světelný paprsek prochází do druhého prostředí.
- Zákon lomu (Snellův zákon)
- *Při šíření záření z prostředí opticky řidšího do prostředí opticky hustšího se paprsky lámou směrem ke kolmici. Při šíření záření z prostředí opticky hustšího do prostředí opticky řidšího se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

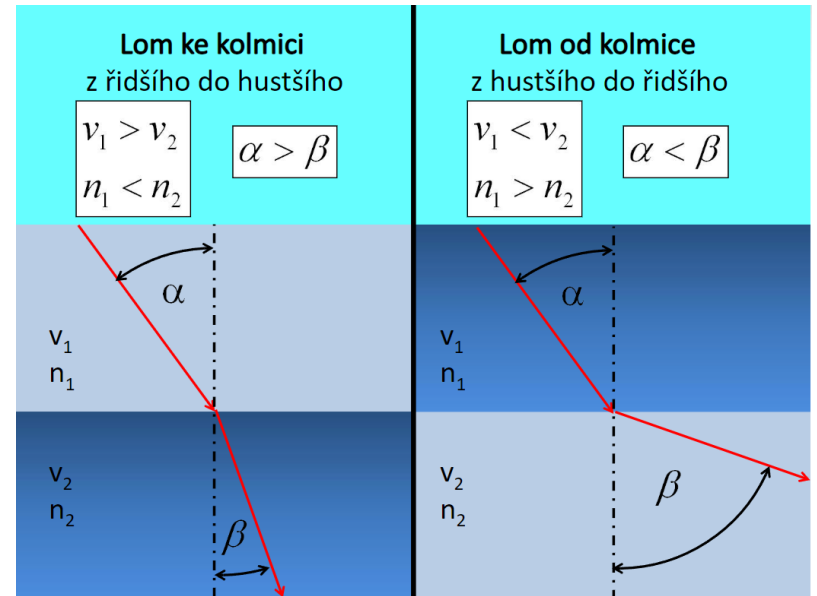
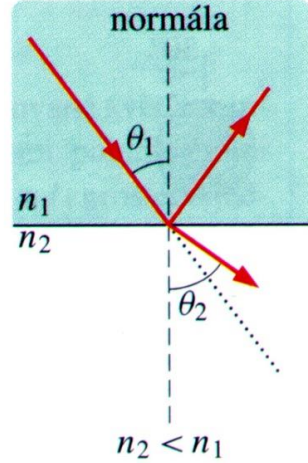
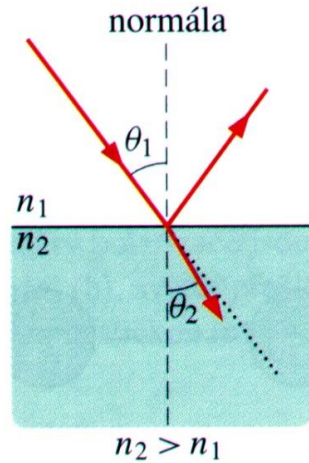
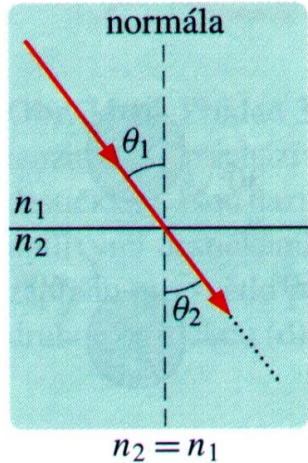
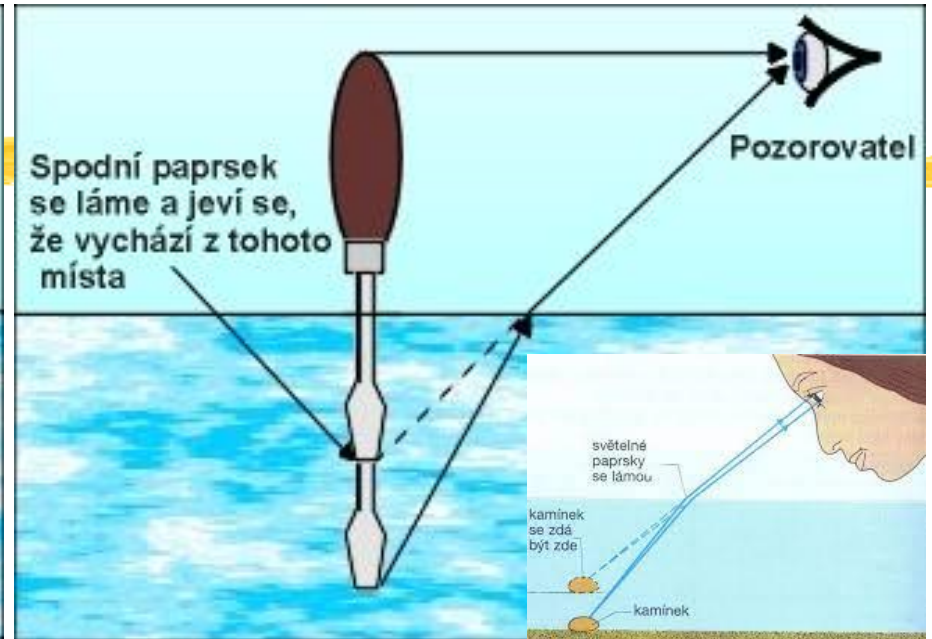
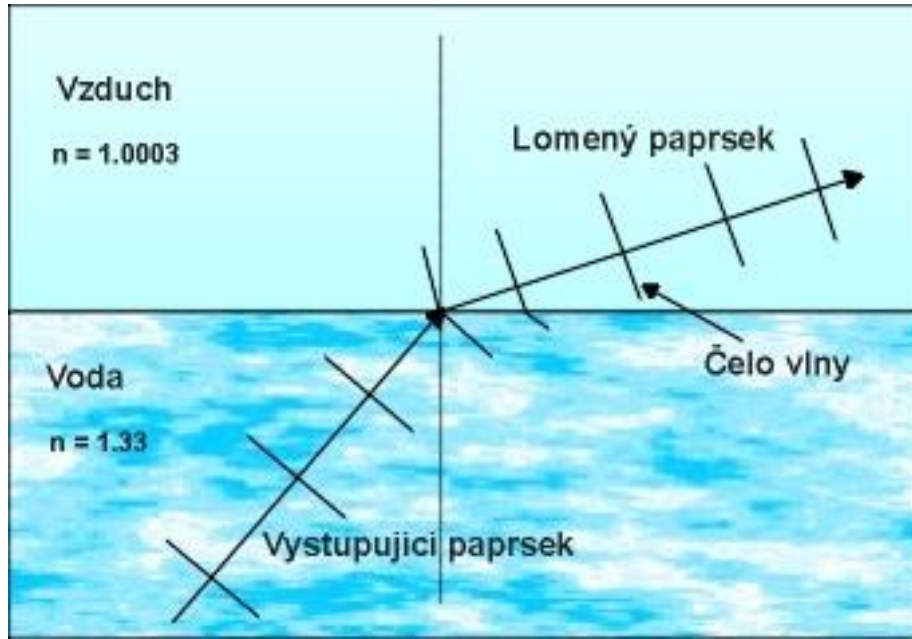
$$n = c/v$$

- Opticky hustší prostředí má větší index lomu



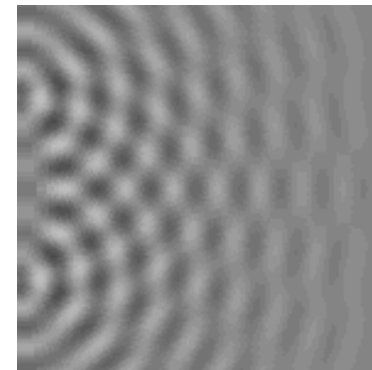
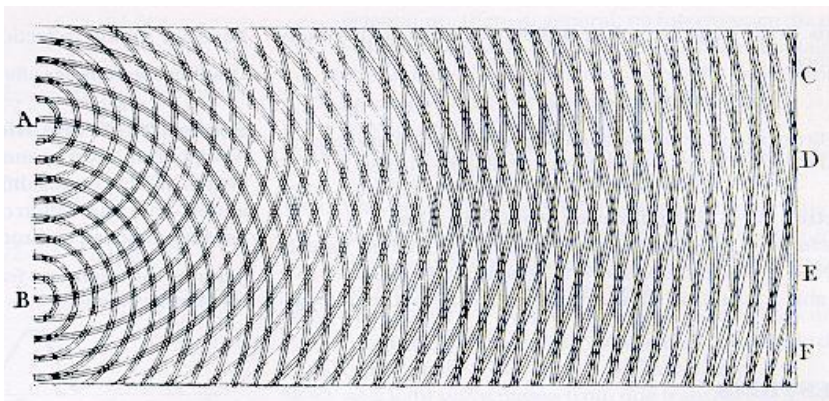


# Refrakce



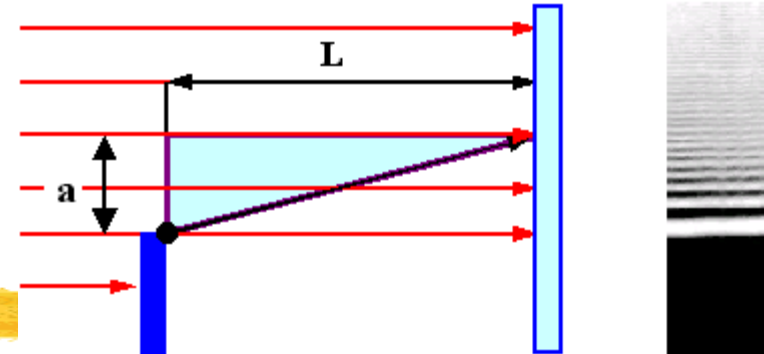
# Interference

- 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



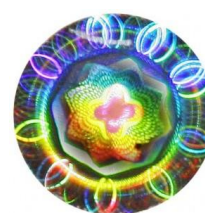


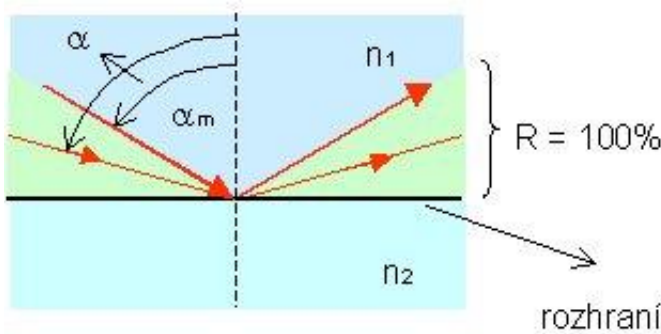
# Difrakce



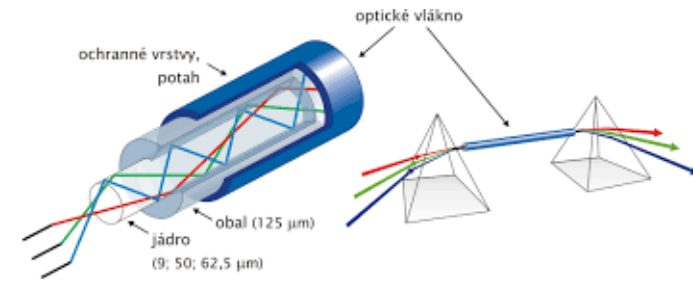
difrakce světla na hraně

- ❑ **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
- ❑ **Holografie** (*holos* = úplný + *grafie* = záznam) – vyspělá forma záznamu informace v prostředí s vlnovým charakterem, pro záznam se využívá interference předmětové vlny s koherentním pozadím
- ❑ **Hologram** působí jako difrakční mřížka a vytvoří světelné pole (rekonstruovaný svazek) odpovídající trojrozměrnému obrazu paměti

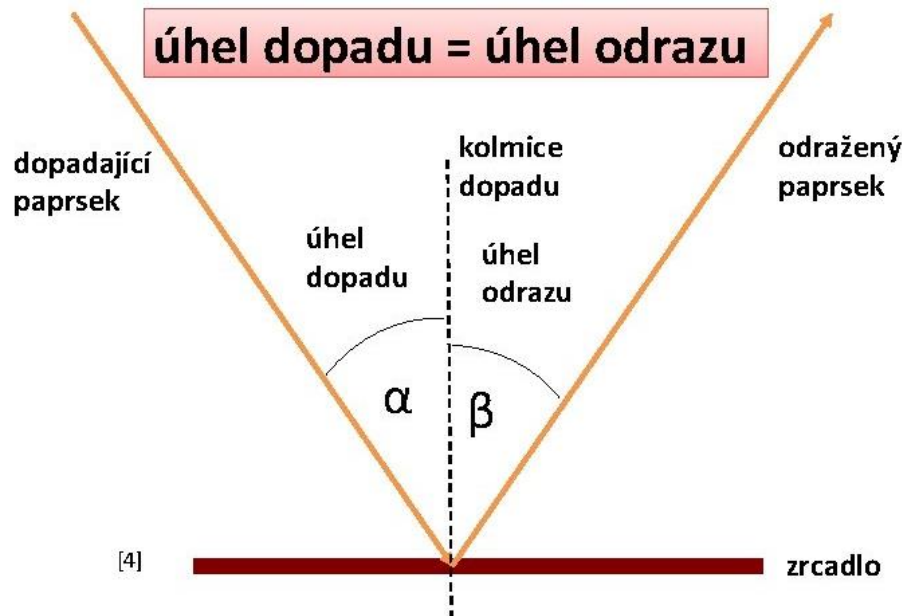




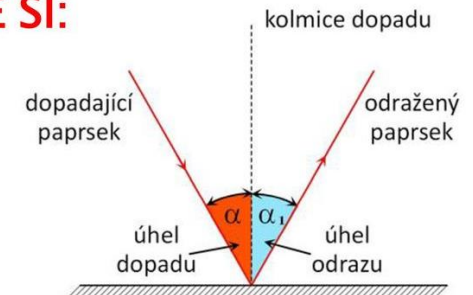
# Reflexe



- ❑ **Odraz** světla nastane, když světelný paprsek dopadá na rozhraní světelných prostředí a do druhého všechno nebo část světla nemůže proniknout.
- ❑ Velikost úhlu odrazu  $\alpha'$  se rovná velikosti úhlu dopadu  $\alpha$ . Odražený paprsek leží v rovině dopadu
- ❑ *Optické vlákno* – křemenné sklo se stěnami umožňujícími úplný odraz světla
- ❑ v důsledku úplných vnitřních odrazů se světlo šíří uvnitř optického vlákna



## ZAPAMATUJTE SI:



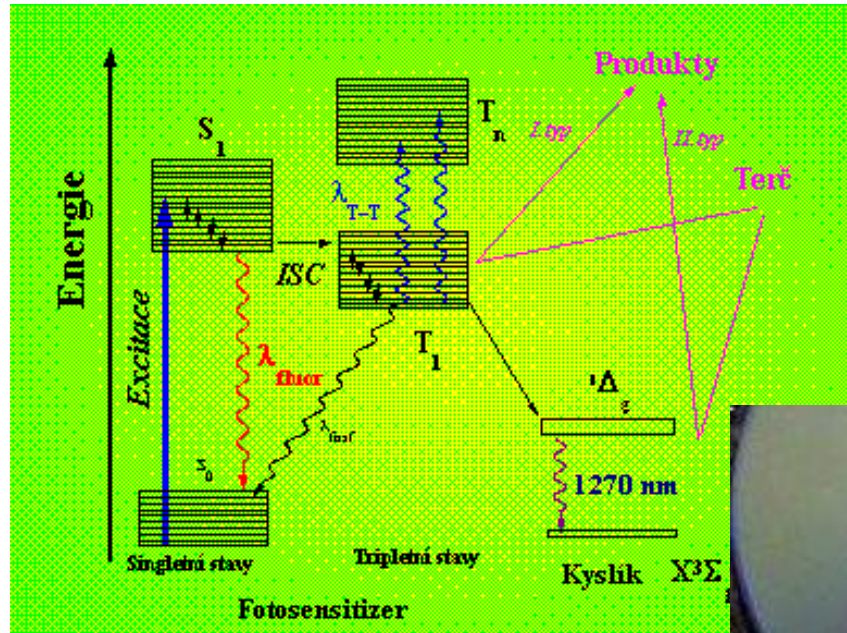
### ZÁKON ODRAZU

úhel odrazu = úhel dopadu

$$\alpha_1 = \alpha$$

*Dopadající i odražený paprsek leží ve stejné rovině s kolmicí dopadu.*

# Záření a látka



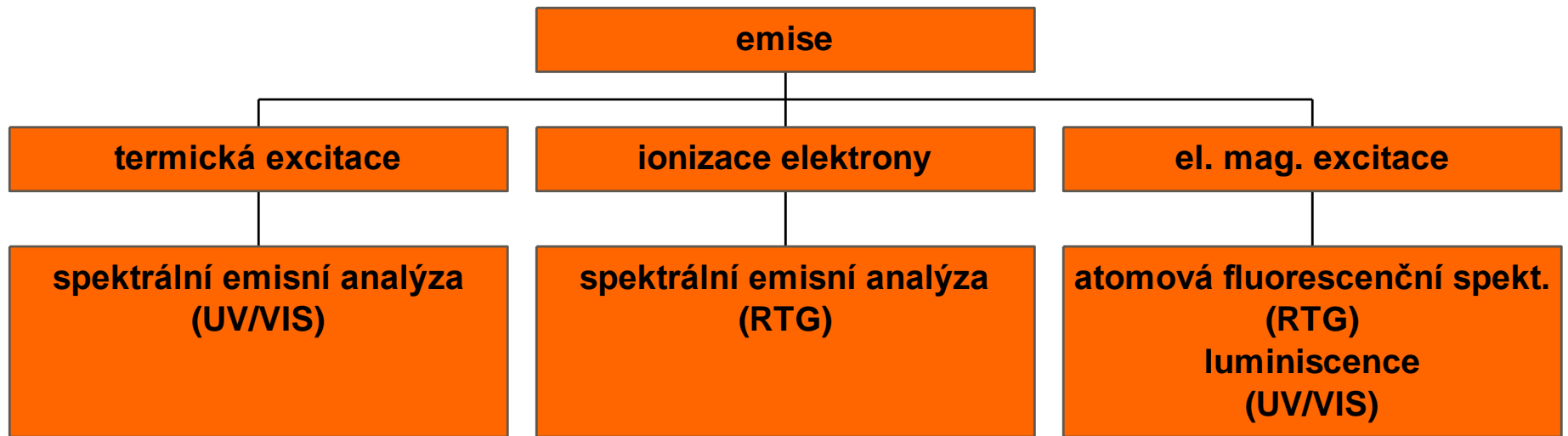
# Studium látek

látku lze studovat pomocí tří typů záření

- emitovaného
- absorbovaného
- pozměněného



# Emise záření

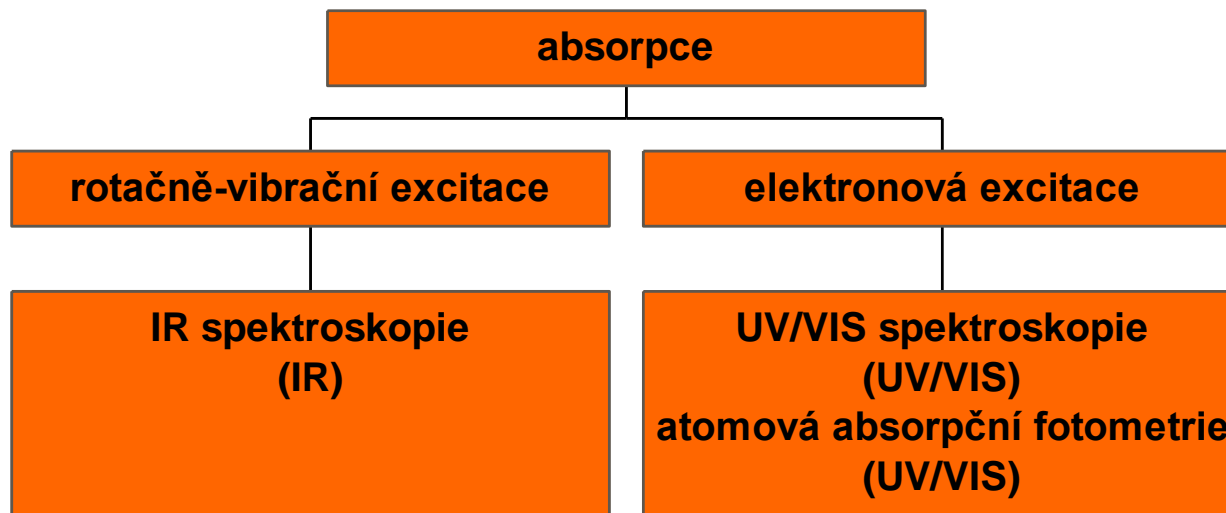


**emise**

absopce

změna

# Absorpce záření



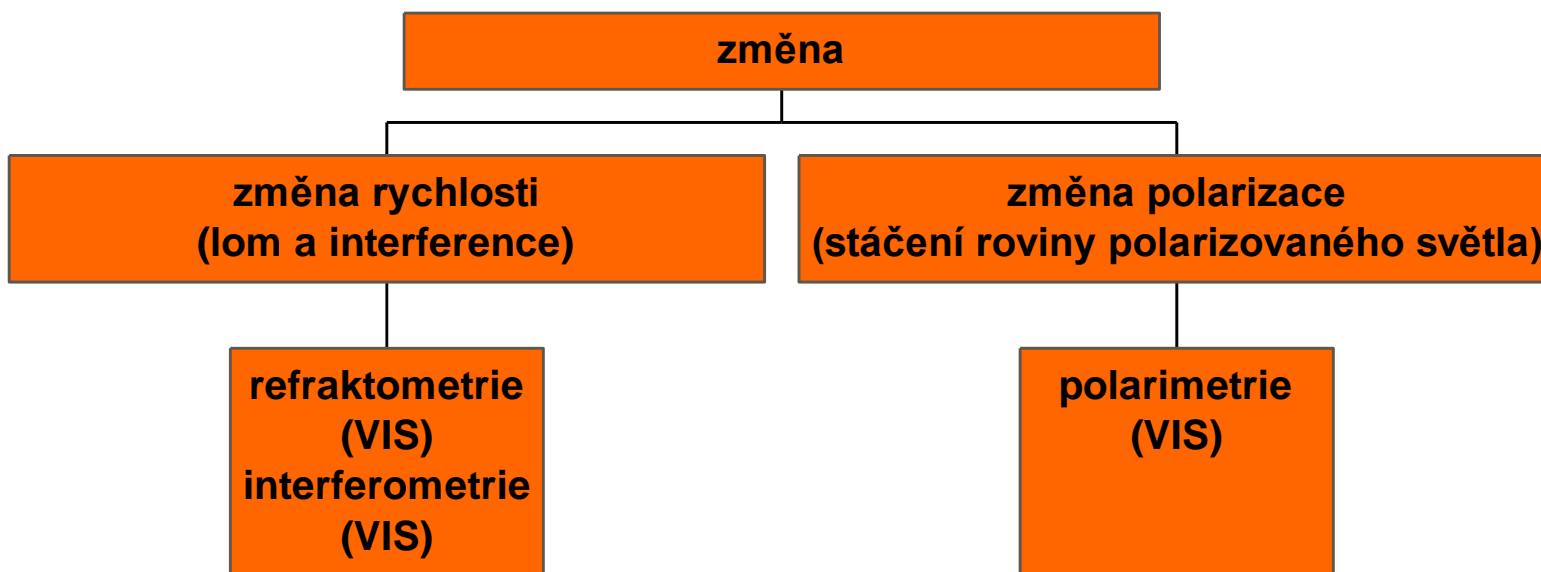
emise

**absorpce**

změna



# Jiné změny



emise

absopce

**změna**

# Molekulová x atomová spektroskopie

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

| Použité záření                  | Vlnová délka                           | Vlnčet [cm <sup>-1</sup> ]          | Frekvence [Hz]                            | Energie [eV]                                   | Studovaný jev                                     | Děje v molekule                   | Spektroskopie                                                 |
|---------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <i>Radiové vlny</i>             | 1 – 1000 m                             | 10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>8</sup> – 10 <sup>5</sup>         | 4,14·10 <sup>-7</sup> - 4,14·10 <sup>-10</sup> | absorpce v mag. poli                              | změna orientace jader. spinu      | Nukleární magn. rezonance (NMR)                               |
| <i>Mikrovlnné</i>               | 1 – 1000 mm                            | 10 – 10 <sup>-2</sup>               | 10 <sup>11</sup> - 10 <sup>8</sup>        | 4,14·10 <sup>-4</sup> - 4,14·10 <sup>-7</sup>  | 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 <sup>14</sup> – 1·10 <sup>11</sup> | 1,66- 4,14·10 <sup>-4</sup>                    | absorpce                                          | změna vibr. a rot. stavu molekul. | Infračervená                                                  |
| <i>Ultrafialové a viditelné</i> | 200 – 770 nm                           | 50 000 – 12 987                     | 10 <sup>15</sup> - 4·10 <sup>14</sup>     | 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)<br>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 <sup>6</sup> – 50 000            | 10 <sup>16</sup> - 10 <sup>15</sup>       | 41,4 – 4,14                                    | fotoemise elektronu                               | ztráta valenčního elektronu       | Ultrafialová fotoelektronová (UPS)                            |
| <i>Rentgenové</i>               | 10 <sup>-1</sup> – 10 nm               | 10 <sup>8</sup> - 10 <sup>6</sup>   | 10 <sup>18</sup> - 10 <sup>16</sup>       | 4,14·10 <sup>3</sup> - 41,4                    | fotoemise elektronu                               | ztráta vnitř. elektronu           | RTG fotoelektronová (XPS,ESCA)                                |
| <i>Gama</i>                     | 10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-1</sup> nm | 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>8</sup>  | 10 <sup>20</sup> - 10 <sup>18</sup>       | 4,14·10 <sup>5</sup> - 4,14·10 <sup>3</sup>    | absorpce                                          | změna stavu atom. jádra           | Mössbauerova                                                  |

