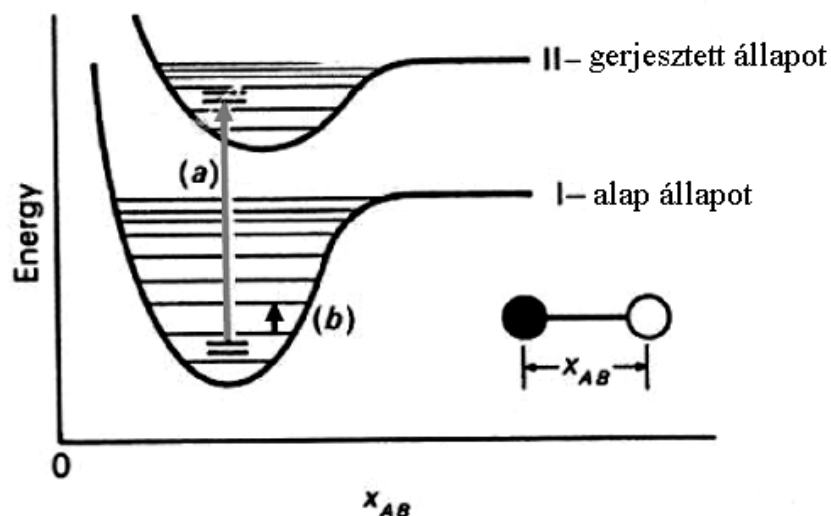


Az elektronállapot gerjesztése.

Elektron átmenet a spektrum UV és látható tartományában.

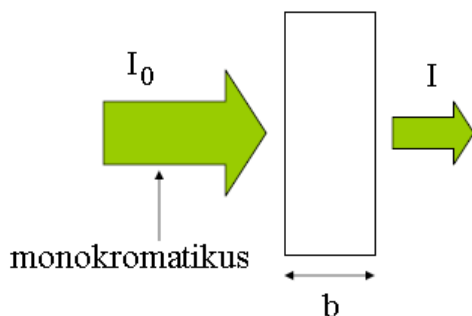


Két elektron állapotra szuperponálódott rezgési- és forgási-szint sorozat.

Gyakori elektronátmenetek

Vegyület	λ (nm)	Intenzitás/ ϵ	elektron átmenet
CH ₄	122	intenzív	σ - σ^* (C-H)
CH ₃ CH ₃	130	intenzív	σ - σ^* (C-C)
CH ₃ OH	183	200	n - σ^* (C-O)
CH ₃ SH	235	180	n - σ^* (C-S)
CH ₃ NH ₂	210	800	n - σ^* (C-N)
CH ₃ Cl	173	200	n - σ^* (C-Cl)
CH ₃ I	258	380	n - σ^* (C-I)
CH ₂ =CH ₂	165	16000	π - π^* (C=C)
CH ₃ COCH ₃	187	950	π - π^* (C=O)
	273	14	n - π^* (C=O)
CH ₃ CSCH ₃	460	gyenge	n - π^* (C=S)
CH ₃ N=NCH ₃	347	15	n - π^* (N=N)

Fényelnyelés



A belépő intenzitás I_0 az abszorbeált I_a és áthaladt intenzitás I összege, ha nincs egyéb kölcsönhatás (elasztikus fényszóródás, fluoreszcencia, stb.) a fotonok és az oldat részecskéi között.

$$I_0 = I_a + I$$

Felírva a relatív, I_0 -ra vonatkoztatott intenzitásokat,

$$1 = \frac{I}{I_0} + \frac{I_a}{I_0}$$

a relatív áthaladt intenzitás $\frac{I}{I_0} = T$ a transzmisszió. A transzmisszió arányos a detektor felé haladó intenzitással. Megadjuk még a százalékos transzmissziót ($T\%$).

$$T\% = 100 \cdot T$$

Vizsgáljuk meg az A oldószerből és B elnyelő oldott anyagból álló oldat elnyelését. A rétegvastagság infinitezimális növelése az áthaladt (kimenő) intenzitás csökkenését okozza.

$$-\frac{dI}{db} = \varepsilon \cdot c_B \cdot I$$

A megfelelő derivált arányos egy anyagi állandóval (ε), a koncentrációval, a rétegvastagsággal és a kimenő intenzitással. Az egyenlet integrálásával a Beer Lambert törvényhez jutunk.

$$-\frac{dI}{I} = \varepsilon \cdot c_B \cdot db$$

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \varepsilon \cdot c_B \cdot \int_0^b db$$

$$-\ln I + \ln I_0 = \varepsilon \cdot c_B \cdot b$$

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c_B \cdot b$$

Feltüntetve a hullámhossz függést

$$A(\lambda) = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) \cdot c_B \cdot b$$

A moláris abszorbancia $\varepsilon(\lambda)$ függ az anyagi minőségtől és az oldat mátrixtól. Nagysága arányos az *átmeneti dipólmomentum* nagyságával.

$$\varepsilon = \frac{N_A \cdot h \cdot \nu \cdot D^2}{2,303 \cdot \varepsilon_0 \cdot c \cdot \hbar}$$

D az átmeneti dipól integrál.

Kifejezhető a molekula céltárgy foton által "látható" keresztmetszet területével: σ .

A keresztmetszet területe hullámhossz függő. Ha $\lambda \rightarrow \lambda_{\max}$ akkor $\sigma \rightarrow \sigma_{\max}$, az elnyelési sáv tartományán kívül $\sigma = 0$.

Ha c_B -t mol dm^{-3} egységben és b -t a kűvetta rétegvastagságát cm -ben adjuk meg egysége $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Az intenzitás mennyiségek transzformációja:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T}$$

és
$$T = \frac{T\%}{100}.$$

$$A = \log_{10} \frac{100}{T\%} = \log_{10} 100 - \log_{10} T\%$$

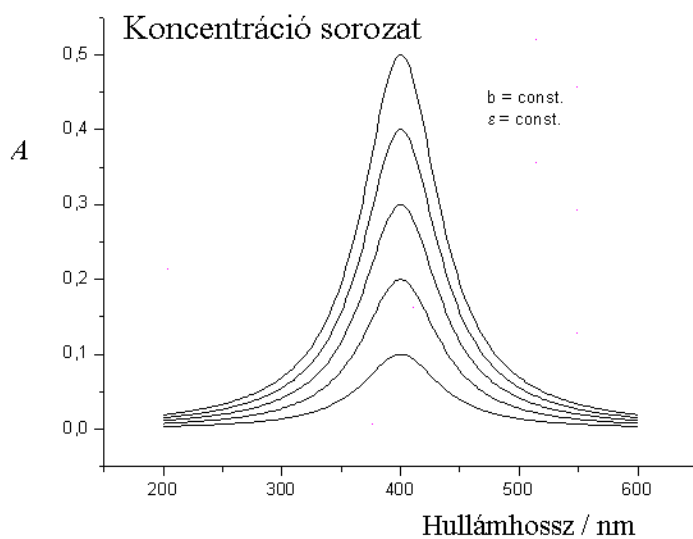
$$A = 2 - \log_{10} T\%$$

Tehát a 10 %-os és 90%-os transzmisszióknak megfelelő abszorbanciák: $T\% = 2 - \log_{10} 10 = 1$ és

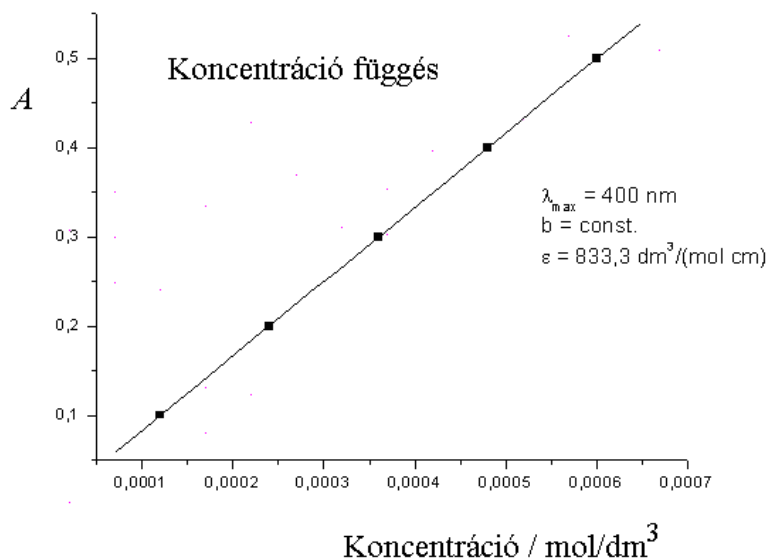
$$T\% = 2 - \log_{10} 90 = 2 - 1.9542 = 0,0457$$

Az intenzitás függvények közül híg oldatok esetén **az abszorbancia egyenesen arányos a koncentrációval**, ezért használjuk az abszorbanciát koncentráció meghatározásra.

Az abszorbancia vs. hullámhossz spektrum



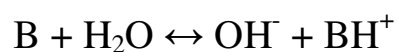
Konstans rétegvastagság és oldat koncentráció mellett mérve az abszorbancia hullámhossz függését abszorpciós sávot kapunk. Az elnyelő anyag oldatának koncentráció sorozata abszorpciós sávsorozatot eredményez.



19. Sav-bázis indikátorok disszociáció állandójának meghatározása

Egyensúly

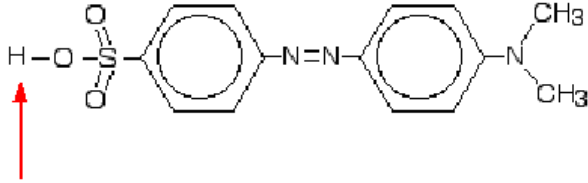
Gyenge sav gyenge bázis jellegű indikátor disszociációja:



Egyszerűbb formában:

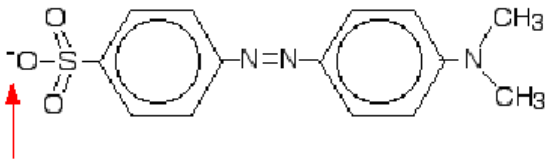


A metilnarancs vörös formája



Disszociálható hidrogén

A metilnarancs sárga formája



Negatív töltésű anion

A metilnarancs indikátor mindkét formája más színű, ezért két elnyelési sávja van a spektrum látható tartományában..

Gyenge sav jellegű indikátor disszociációs egyensúlya az 1.a egyenlet alapján:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad 2.$$

Az egyensúlyi állandó K kifejezése a disszociációfok α és az indikátor koncentráció c_{ind} segítségével,

$$[A^-] = [H^+] = \alpha \cdot c_{ind}, \quad [HA] = (1 - \alpha) \cdot c_{ind}$$

$$K = \frac{[H^+] \cdot \alpha \cdot c_{ind}}{(1 - \alpha) c_{ind}} = [H^+] \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Vegyük az egyenlet mindkét oldalának negatív logaritmusát,

$$-\lg K = -\lg[H^+] - \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$

azaz

$$pK = pH - \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad 3.$$

Ha pufferoldat segítségével a hidrogénion koncentrációját lerögzítjük α ennek megfelelően változik, pl. legyen $pH = pK$, akkor

$$0 = -\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right), \text{ ez csak akkor lehetséges, ha } \alpha = 0,5.$$

A 3. egyenletben így kizárólag α értékét kell meghatároznunk ahhoz, hogy a pK -t kiszámoljuk.

Spektrofotometria

Három eltérő pH-jú pufferben 4,5 6,5 8,5 feloldunk ugyanakkora anyagmennyiségű indikátort, melynek pK -ja legyen 6,2. Ekkor jó közelítéssel igaz, hogy

- a $pH = 4,5$ oldat a nemdisszociált forma spektrumát mutatja $\alpha = 0$
- a $pH = 6,5$ oldat a mindkét forma spektrumát mutatja $0 < \alpha < 1$
- a $pH = 8,5$ oldat a disszociált forma spektrumát mutatja $\alpha = 1$

Írjuk fel a fényelnyelés törvényét a $pH = 6.5$ oldatra a $\lambda = 600$ nm hullámhosszra, ahol a disszociált formának maximális abszorbanciája van.

$$A = \varepsilon_{HA} c_{ind} (1-\alpha) \cdot l + \varepsilon_{A^-} c_{ind} \alpha \cdot l \quad 4.$$

Ahol A a két komponens HA és A^- abszorbanciájának (A_{HA} és A_{A^-}) összege, ε_{HA} és ε_{A^-} a megfelelő moláris abszorpciók együtthatói.

Mivel: $A_{HA} = \varepsilon_{HA} c_{ind} \cdot l$ és $A_{A^-} = \varepsilon_{A^-} c_{ind} \cdot l$, ezért:

$$A = A_{HA}(1 - \alpha) + A_{A^-}\alpha \quad 4.a$$

melyből az α kifejezhető:

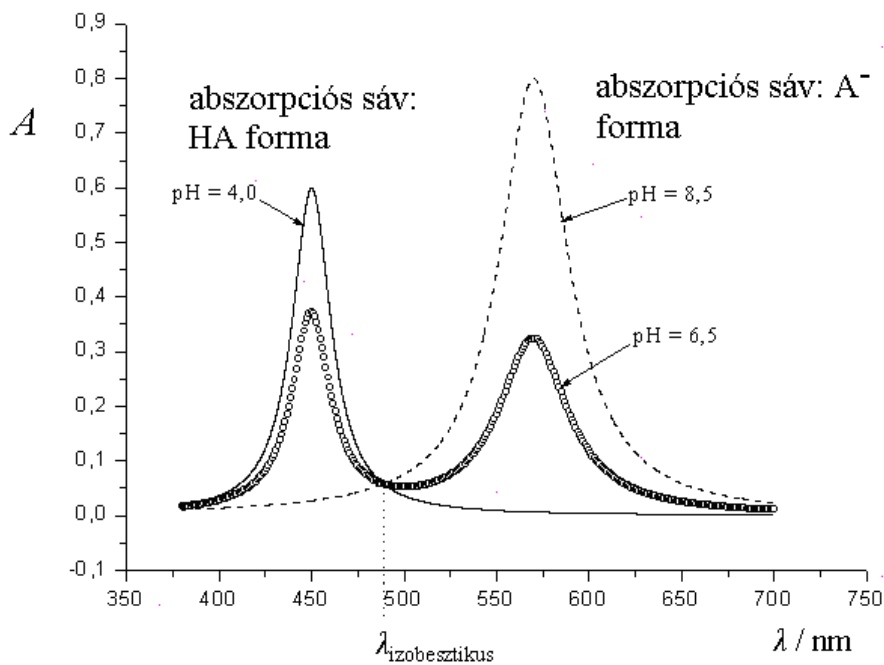
$$\alpha = \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A_{HA}} \quad 5.$$

A 3. és 5. egyenlet alapján

$$pK = pH - \lg\left(\frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A}\right) \quad 6.$$

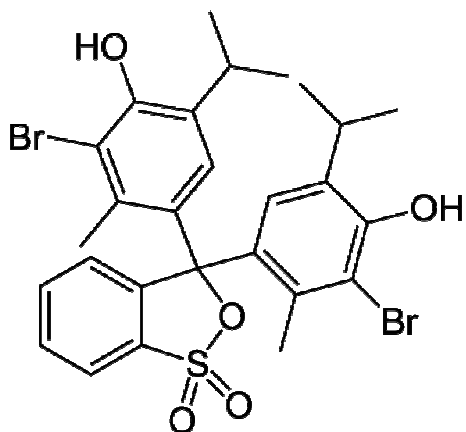
A 4.a egyenlet $A = A_{HA}(1 - \alpha) + A_{A^-}\alpha$ taglalása:

Ha $\alpha = 0$ (pH = 4,5 oldat) akkor $A = A_{HA}$, ha $\alpha = 1$ (pH = 8,5 oldat) akkor $A = A_{A^-}$. Ezért a 6. egyenlet a két szélső pH-jú oldatra nem érvényes, azaz a pK kiszámolásakor az egyenletben szereplő pH helyébe a középső pH értéket kell behelyettesíteni, esetünkben ez 6,5.

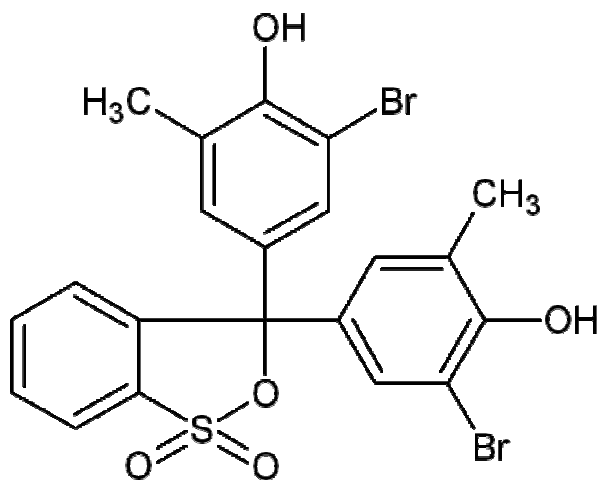


Gyenge sav indikátor spektruma 3 különböző pH-nál. A baloldali a nemdisszociált a jobboldali a disszociált forma sávsorozata. A görbék egy ponton metszik egymást attól függetlenül, hogy α -nak milyen az értéke. Ez az izobesztikus pont. Megjelenése azt jelenti, hogy a fényabszorpcióra képes részecskék közül kettő egyensúlyban van.

A laborban vizsgált indikátorok



Brómtimolkék



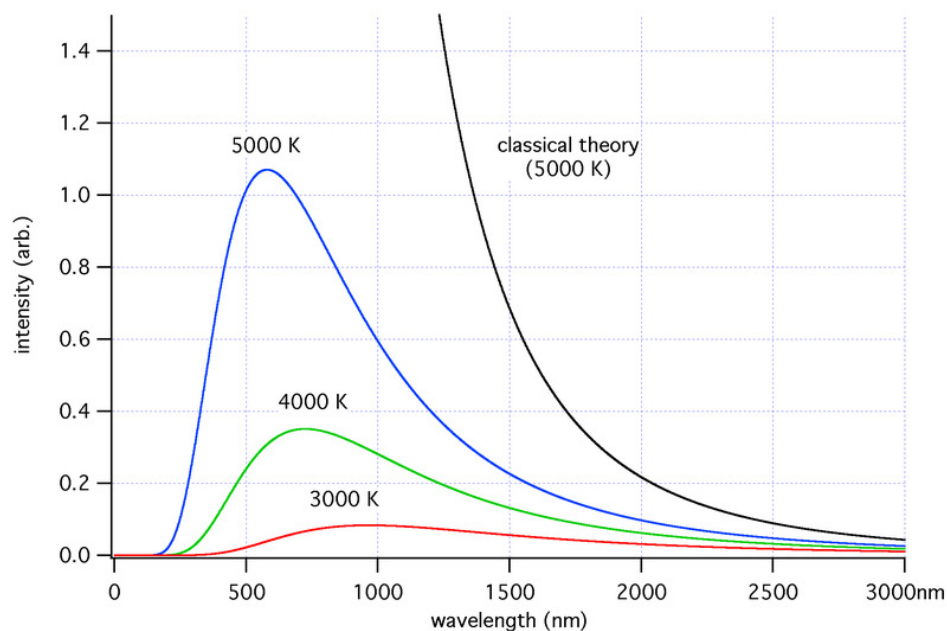
Brómkrezol bíbor

Készülékek

Fényforrások, folyamatos emissziós spektrumuk van a használati tartományban, feketetest sugárzók. Szilárd anyag hevítésekor elektromágneses sugárzást bocsát ki.

Növelve a hőmérsékletet nő a fényenergia, az intenzitáseloszlás nagyobb frekvenciák felé tolódik. Pl.:

W-szál lámpa (~2900K) → W-szál/halogén töltésű lámpa (3500 K)

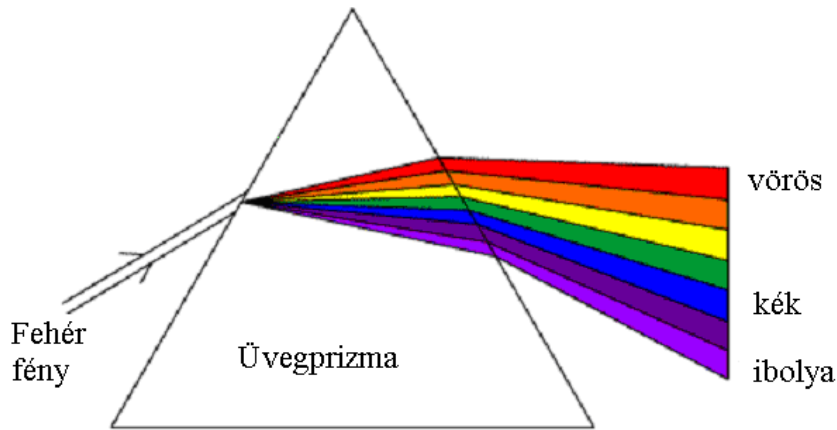


Hullámhossz szelektorok: szűrők, monokromátorok.

Prizmák, törésmutató diszperziója

Optikai rácsok, diffrakció

Detektorok: fotocellák, fotoelektron sokszorozók, fotodiódák.



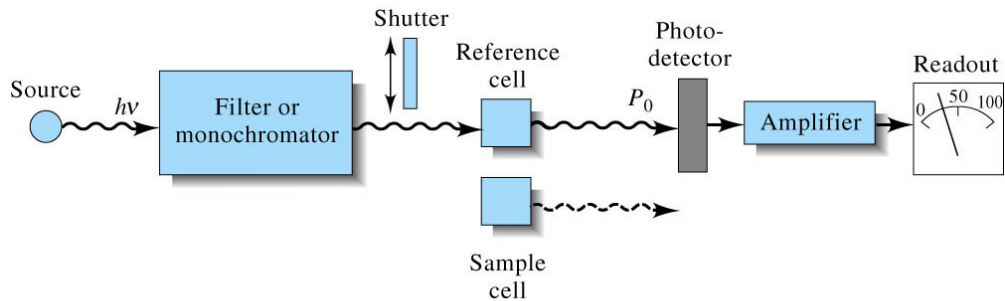
Fényfelbontás prizmával

Egysugárutas, egycsatornás

Detektor: fotocella, fotoelektron sokszorozó

UV forrás: deutérium lámpa (190 – 400 nm)

Látható forrás: wolfram lámpa

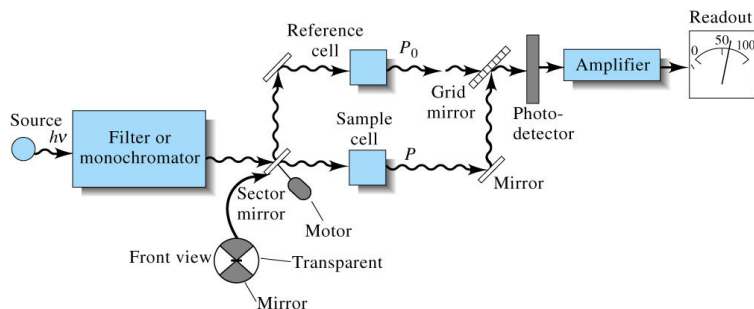


(a)

© 2007 Thomson Higher Education

Kétsugárutas, egycsatornás

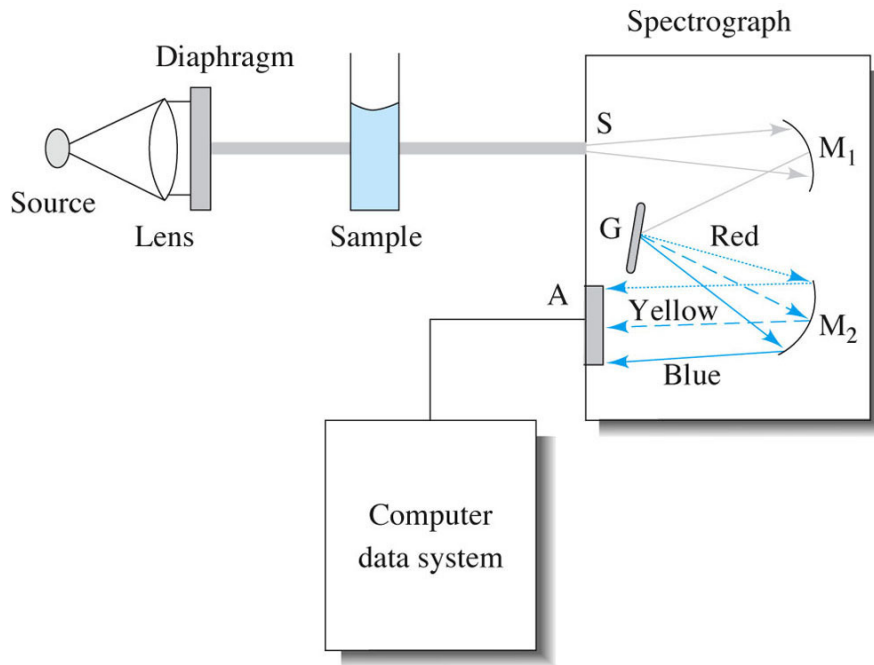
Detektor: fotocella, fotoelektron sokszorozó



(c)

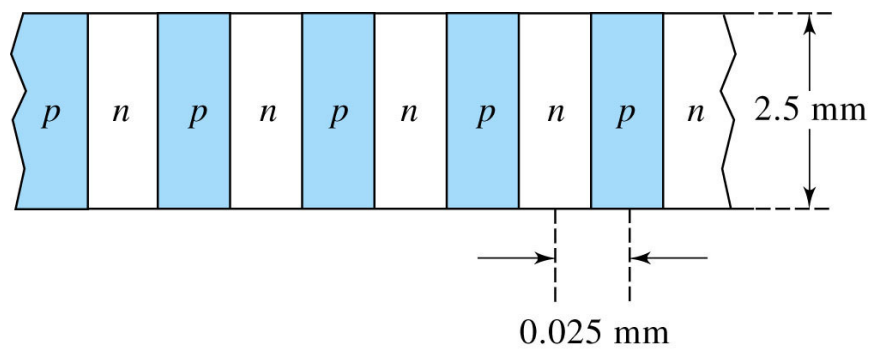
© 2007 Thomson Higher Education

Egysugárutas többsatornás Detektor: fotodióda sor



© 2007 Thomson Higher Education

Fotodióda sor



(b)

© 2007 Thomson Higher Education

Diódasoros detektor és rácsos monokromátor:

