

Лекція 1.8

Фізико-хімічні методи дослідження.

План

1. Класифікація.
2. Загальна характеристика спектральних методів

1. Класифікація.

Із різноманітних фізико-хімічних і фізичних методів аналізу найбільше значення мають дві групи:

1. Методи, основані на вивченні спектральних характеристик речовини.
2. Методи, основані на вивченні електрохімічних параметрів.

2. Загальна характеристика спектральних методів

Спектральні методи основані на явищах, що відбуваються при взаємодії речовини з різними видами енергії (електоромагнітним випромінюванням, термічною, електричною).

До основних видів взаємодії речовин з променевою енергією відноситься поглинання та випускання (емісія) випромінювання. Характер явищ, обумовлених поглинанням чи випусканням, в принципі однаковий. При взаємодії випромінювання з речовиною

частини його (атоми, молекули) переходять у збуджений стан. Через деякий час (10^{-8} с) частинки повертаються у свій основний стан, випускаючи надлишок енергії у вигляді електромагнітного випромінювання. Ці процеси обумовлені електростатичними переходами у атомі чи молекулі

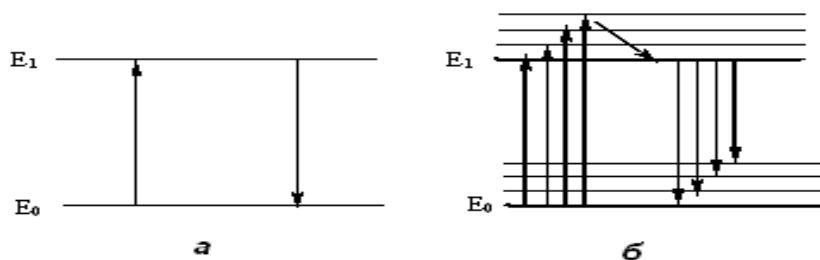
Енергія електронів атомів та внутрішня енергія молекул строго квантова, тобто може приймати тільки певне дискретне значення, тому перехід, з одного енергетичного стану в інше можливий у тому випадку, якщо енергія поглинаемого та випромінюваного фотона ($h\nu$) відповідає різності енергії цих двох станів ($E_2 - E_1$): $h\nu = E_2 - E_1$. Енергетичні переходи у атомах та молекулах суттєво відрізняються між собою. Енергетичні переходи

електронів з одних орбіталей на інші обумовлені електронними переходами. Молекули володіють великими можливостями змінити свій енергетичний стан. Внутрішня енергія молекул складається з енергії електронного переходу (E_e), енергії коливань (E_v) та енергії молекул у цілому (E_r). Тому повна енергія молекули (E), що знаходиться на певному енергетичному рівні, є сумою:

$$E = E_e + E_v + E_r.$$

Вся система виявляється квантовою у відповідності з трьома складниками, котрі відрізняються один від одного приблизно в 10 разів: $E_e > E_v > E_r$.

Енергетичний стан молекули зручно подавати у вигляді простої схеми (мал. 10). Кожному електронному рівні основного E_0



Мал. 10. Схема енергетичних рівнів та електронних переходів в атомах (а) та молекулах

та збудженого E_1 стану молекули відповідає серія коливальних , а кожному коливальному – серія обертальних рівнів. (на мал. 10 обертальні рівні не зображені).

Молекули в електронно – коливальному збудженому стані при зіткненні з оточуючими їх атомами чи молекулами можуть втрачати частину енергії та безвипромінювально переходити на самий нижчий коливальний рівень збудженого стану. Цей процес зображений на малюнку 10 кутовою стрілкою. Потім йде випромінювання квантового світла. На мал. 10 поглинання квантів світла позначено прямими стрілками, напрямленими уверх, а випромінювання – стрілками, напрямленими вниз. Довжини стрілок пропорційні величинам енергії поглинутих та випромінених квантів $h\nu$, тобто

пропорційні частотам відповідних ліній у спектрах поглинання чи випромінювання.

Електромагнітне вилучення можна характеризувати довжиною хвилі λ , котра пов'язана з частотою ν :

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

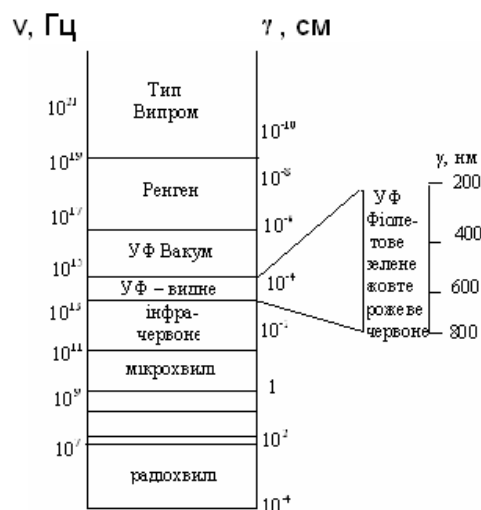
де c – швидкість світла у вакуумі ($2,998 \cdot 10^8$ м/с), частота вимірюється в герцах (Гц) чи обернених секундах (с^{-1}), довжину хвилі виражають найчастіше в нанометрах (нм, 10^{-9}).

Енергія випромінювання пов'язана з довжиною хвилі співвідношенням

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

де h – постійна Планка, рівна $6,62 \cdot 10^{-27}$ ерг/с.

Сукупність усіх довжин хвиль (частот) електромагнітного випромінювання складає електромагнітний спектр: від γ – промінів (короткохвильова область, фотони володіють високою енергією) до радіохвиль (довгохвильова область, фотони з низькою енергією (мал. 11).



Мал. 11 Области електромагнітного спектра

На практиці мають справу з випромінюванням, що характеризується певним інтервалом частот або довжин хвиль, котрий охоплює деякий інтервал спектра. Для зображення цього інтервала використовують термін інтервал випромінювання. Важливою характеристикою електромагнітного випромінювання є монохроматичність. Мал. 11. Області електромагнітного спектра

Світловий потік, у котрому електромагнітні хвилі мають однакову довжину хвилі, називають монохроматичним, на відміну від поліхроматичного, що складається з хвиль різних довжин. Вибіркове поглинання атомами та молекулами випромінювання з певними (у відповідності з енергетичними рівнями) довжинами хвиль призводять до того, що кожна речовина володіє власним характерним поглинанням та випусканням, тобто індивідуальними спектральними характеристиками, випромінювання котрих складає основну задачу спектральних методів.

Для аналітичних цілей використовують, як поглинання випромінювання молекулами (спектрофотометрія) та атомами (атомно – адсорбційна спектроскопія), так і для випускання випромінювання молекулами (люмінісценція) та атомами (емісійна спектроскопія).