

SF1

Absorpcja elektronowa barwników

W ćwiczeniu tym wykonujemy widma absorpcyjne dla roztworów substancji chemicznych zwanych barwnikami organicznymi (jak oranż metylowy, błękit bromofenylowy czy fluoresceina), posługując się dwuwiązkowym spektrofotometrem UV2401PC firmy Shimadzu lub SPECORD UV-VIS firmy VEB Carl Zeiss, Jena, działającymi w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego.

Wymagania przy kolokwium wstępnym

Materiał obowiązujący w czasie kolokwium wstępnego jest zawarty w książkach, których lista znajduje się na końcu tego opisu. Głównie polecam następujące pozycje: Kęckiego *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Barrowa *Wstęp do spektroskopii molekularnej*, Hakena i Wolfa *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Kowalczyka *Fizyka cząsteczek* oraz Barltropa i Coyle *Fotochemia*. Należy z tych książek (nawet jednej z nich) przeczytać tylko tyle aby być przygotowanym do omówienia poniższych zagadnień (na kolokwium trzeba będzie omówić dwa):

1. Podstawowe definicje związane z promieniowaniem elektromagnetycznym i pomiarami spektroskopowymi:
 - długość fali, częstość drgania, liczba falowa
 - intensywność promieniowania, gęstość promieniowania
 - transmisja, absorpcja, absorbanca (gęstość optyczna)
 - molowy współczynnik absorpcji, integralny współczynnik absorpcji
 - stan podstawowy, stan wzbudzony, moment przejścia, siła oscylatora radiacyjny i rzeczywisty czas życia, emisja wymuszona i spontaniczna
2. Formy energii molekuł:
 - rodzaje energii i wielkości energii
 - kwantowanie energii
 - rozkład obsadzeń w stanie równowagi termicznej
 - degeneracja poziomów energetycznych
3. Pomiar absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego
 - schematyczne przedstawienie zasady pomiarów absorpcji i emisji
 - co rozumiemy pod pojęciem widmo absorpcyjne? (emisyjne?)
 - ilościowy opis absorpcji i emisji (parametry pasma spektralnego)
 - czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma (absorpcyjnego, emisyjnego)
4. Absorpcyjne widmo rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - przykłady rzeczywistych cząsteczek dwuatomowych, dla których można rejestrować widma rotacyjne
 - omów wykorzystanie widm rotacyjnych w badaniu struktury molekuł

5. Absorpcyjne widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma oscylacyjne?
 - co oznacza pojęcie widmo oscylacyjno-rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - czym się różni równoległe pasmo absorpcyjne od prostopadłego pasma absorpcyjnego?
 - omów wykorzystanie widm oscylacyjno-rotacyjnych w badaniu struktury molekuł.
6. Absorpcyjne i emisyjne widmo elektronowe ze strukturą oscylacyjną:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne i emisyjne pasma elektronowe?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - przykładowy wygląd widma absorpcyjnego i widma emisyjnego ilustrujący prawidłowości wynikające ze struktury poziomów elektronowo oscylacyjnych i przejść między poziomami
7. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego przez molekuły:
 - jaka jest różnica między absorpcją i rozpraszaniem?
 - przedstaw schematycznie ramanowskie przejścia między poziomami energetycznymi molekuły dwuatomowej
 - narysuj i wyjaśnij odpowiadające im widmo Ramana
 - od czego zależy intensywność rozpraszania ramanowskiego?
8. Prawo Lamberta-Beera:
 - wyprowadzenie
 - co oznacza molowy współczynnik absorpcji, jaki ma wymiar i od czego zależy?
 - sposoby sprawdzania czy spełnione jest prawo Lamberta-Beera
 - możliwe przyczyny odstępstw od prawa Lamberta-Beera
9. Stany elektronowe cząsteczek:
 - pojęcie orbitali molekularnych, co oznaczają symbole σ , σ^* , π , π^* , n
 - diagram stanów elektronowych (S_0 , S_1 , S_2 , ..., T_1 , T_2 , ...) diagram Jabłońskiego
 - możliwe przejścia absorpcyjne i względne położenie odpowiadających im pasm na skali częstości promieniowania elektromagnetycznego
 - procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych, przejścia promieniste i bezpromieniste, charakterystyczne stałe czasowe omawianych procesów.
10. Zależność widm absorpcyjnych od pH:
 - równowagi kwas-zasada i pojęcie pH
 - molekularne przyczyny zależności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki od pH
 - pojęcie kwasowej stałej dysocjacji, pojęcie pK
 - omów spektrofotometryczne wyznaczanie stałej dysocjacji związków chemicznych
11. Pojęcie mezomerii i tautomerii
 - omów zjawisko mezomerii na przykładzie benzenu
 - omów zjawisko tautomerii w przypadku, gdy ruchliwym atomem jest atom wodoru (prototropia)
 - narysuj możliwe stany tautomeryczne acetyloacetonu

Przebieg ćwiczenia

W ćwiczeniu rejestruje się i analizuje absorpcyjne widma elektronowe o małej zdolności rozdzielczej w zakresie światła widzialnego. Badanymi układami są dość złożone molekuly, zwane barwnikami organicznymi, zbudowane z pierścieni zawierających podwójne wiązania chemiczne. Dla dwóch wybranych barwników rejestruje się widma w funkcji stężenia i pH, natomiast dla wielu innych barwników - pojedyncze widma ich roztworów wodnych.

W zakres ćwiczenia wchodzi:

1. Zapoznanie się z dwuwiązkowym spektrometrem absorpcyjnym UV-VIS (SPECORD i Shimadzu).
2. Sprawdzenie granic przepuszczalności stosowanych rozpuszczalników i kuwet.
3. Sporządzenie wodnych roztworów barwników o odpowiednich stężeniach.
4. Sporządzenie roztworów buforowych (bufor Brittona-Robinsona) o odpowiednich pH.
5. Rejestracja widm absorpcji dla roztworów dwóch barwników w funkcji:
 - a) stężenia barwnika
 - b) pH roztworu
6. Rejestracja widm absorpcyjnych barwników o różnych kolorach.

Opis

W opisie ćwiczenia należy uwzględnić *Wstęp*, w którym mogą być omówione ogólne zagadnienia spektroskopowe, mające związek z wykonywanym zadaniem, oraz *Metody*, w których można przedstawić stosowaną aparaturę, badane związki i warunki pomiarów. Następnie, w części *Wyniki i Dyskusja* należy opisać zarejestrowane widma mając na uwadze następujące możliwe do rozważenia zagadnienia.

Jakościowa analiza barwników jako układów π -elektronowych, analiza ewentualnej struktury subtelnej pasm.

Sprawdzenie prawa Lamberta-Beera

Wyliczenie molarnych współczynników ekstynkcji.

Wyliczenie mocy oscylatora dla przynajmniej jednego z pasm absorpcji.

Analiza wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na widma, poprzez wyznaczenie zależności od stężenia (ewentualne odchylenia od prawa Lamberta-Beera).

Analiza równowag protonacyjnych poprzez wyznaczone zależności widm od pH (miareczkowanie spektrofotometryczne), wyznaczenie wartości stałej jonizacji i pK dla dwóch badanych barwników.

Analiza zależności widm absorpcyjnych od budowy barwnika.

Analiza zależności długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji i obserwowanej barwy roztworu barwnika (próba korelacji barwy rejestrowanej przez ludzkie oko z widmem absorpcji).

Literatura

- Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*
G. Barrow, *Wstęp do spektroskopii molekularnej*
Praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*
H. Haken, H. C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*
P. Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*
J. A. Barltrop i J. D. Coyle, *Fotochemia, podstawy*
H. A. Staab, *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*
J. Minczewski i Z. Marczenko, *Chemia analityczna*
W. Kołos, *Chemia kwantowa*
J. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*
L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*
K. Butkiewicz (tłumacz), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*
L. Sobczyk, A. Kiswa i K. Gatner, *Eksperymentalna chemia fizyczna*
H. D. Forsterling i H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*