

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

Учебное пособие



Барнаул

Издательство
Алтайского государственного
университета
2022

УДК 544.03:544.08
ББК 24.55.я73+22.341.13я73
П 764

Автор-составитель: *д.х.н., доцент В.П. Смагин*

Рецензент: *д.х.н., профессор С.В. Темерев*

П 764 Применение спектрофотометрии для исследования физико-химических равновесий в растворах : учеб. пособие / авт.сост. В.П. Смагин. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2022. – 144 с.

ISBN 978-5-7904-2696-4.

В пособии рассмотрены общие вопросы спектроскопии. Обсуждено происхождение молекулярных спектров, влияние межмолекулярного взаимодействия на спектральные свойства соединений. Показано место спектрофотометрии в ряду спектральных методов исследования.

Учебное пособие предназначено для студентов университетов, изучающих курсы «Физическая химия», «Физические методы исследования» и специальные курсы по инструментальным методам исследования, а также выполняющих квалификационные работы различного уровня.

*Печатается по решению методической комиссии института химии
и химико-фармацевтических технологий АлтГУ,
протокол № 2 от 19 октября 2022 г.*

УДК 544.03:544.08
ББК 24.55.я73+22.341.13я73

*Настоящее издание публикуется в рамках реализации программы
стратегического академического лидерства АлтГУ
на 2021–2030 годы «Приоритет 2030»*

ISBN 978-5-7904-2696-4

© Составление. Смагин В.П., 2022
© Оформление. Издательство
Алтайского государственного
университета, 2022

Предисловие

Инструментальные методы исследования широко применяются при решении различных научных и практических задач. Среди них по праву одну из ведущих позиций занимает спектроскопия. Методы молекулярной спектроскопии находят применение для решения различных физико-химических и аналитических задач. Они применяются при исследовании физико-химических равновесий для определения констант равновесия, термодинамических и кинетических характеристик процессов, состава комплексных соединений.

В пособии рассмотрены общие вопросы спектроскопии, происхождение молекулярных спектров органических и комплексных соединений, показано единство спектроскопических методов и особенности каждого из них. Одна из глав пособия посвящена растворам, межмолекулярному взаимодействию и его влиянию на спектральные свойства соединений. Этим разделом мы обращаем внимание на особую важность вопроса, связанного с влиянием физико-химических взаимодействий в растворах на спектральные свойства соединений и необходимость их учета при проведении исследований. Основная часть пособия посвящена рассмотрению методов и примеров практического применения спектрофотометрии для решения физико-химических задач, связанных с определением термодинамических и кинетических параметров реакций комплексообразования и окисления восстановления в растворах.

Изложенные в пособии вопросы соответствуют программе курсов «Физическая химия», в части рассмотрения экспериментальных методов исследования химических равновесий, определения термодинамических и кинетических параметров химических реакций. «Физические методы исследования», «Физико-химические методы исследования», а также программам специальных курсов «Методы молекулярного спектрального анализа» и «Методы спектроскопии в аналитической химии».

В основе пособия работы, приведенные в списке рекомендованной литературы. Обращение к ним будет способствовать более глубокому освоению материала.

Глава 1. Общие вопросы спектроскопии

Многие методы исследования основаны на изучении поведения веществ в электромагнитных полях. Электромагнитное поле является одним из видов материи. Для него справедливы общие законы сохранения массы и энергии. Одно из свойств материи – движение. Мерой движения является энергия. Колебательное движение электромагнитного поля это один из видов энергии, который называется *электромагнитным излучением*. Действие электромагнитного излучения на вещество приводит к изменению характеристик вещества, при этом изменяются свойства электромагнитного излучения. Происходящие изменения являются эффективным источником информации о веществах.

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. Оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами. При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом проявляются его волновые свойства – преломление, отражение, дифракция, интерференция, рассеяние, при взаимодействии с отдельными атомами или молекулами проявляются корпускулярные свойства – поглощение или испускание, отклонение под действием сил притяжения и т.д. Общий характер этих процессов зависит от энергии фотонов.

Волновые свойства электромагнитного излучения.

Электромагнитную волну представляют в виде двух переменных полей, перпендикулярных друг другу и направлению движения волн (рис. 1).

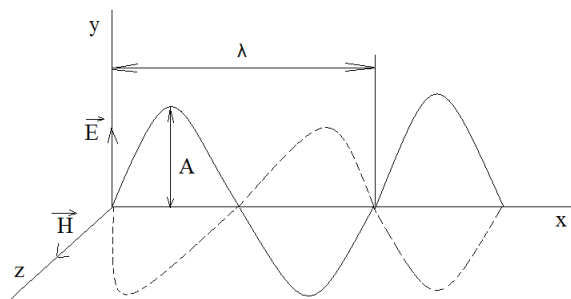


Рис. 1. Схематическое изображение электромагнитной волны:

\vec{E} – вектор электрического поля; \vec{H} – вектор магнитного поля; λ – длина волны; A – амплитуда

Для характеристики электромагнитной волны применяются такие параметры, как длина волны, частота, волновое число.

Длина волны, λ – расстояние, проходимое волной за время полного колебательного движения. Длины волн измеряют в метрах (м) или подходящих для данного диапазона кратных метру единицах: нанометр (1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м, ультрафиолетовая и видимая область), микрометр (1 мкм = $1 \cdot 10^{-6}$ м, инфракрасная область). Так как длина волны зависит от скорости распространения света, которая различна в разных средах, для характеристики определенного участка спектра используются частоты или волновые числа, которые не зависят от рефракции среды.

Частота, ν – число колебаний электрического или магнитного поля в секунду. Для измерения частоты применяются следующие единицы: герц (1 Гц = 1 с^{-1}) или кратные ей единицы: мегагерц (1 МГц = $1 \cdot 10^6$ Гц), гигагерц (1 ГГц = $1 \cdot 10^9$ Гц). Частота волны и ее длина связаны между собой выражением:

$$\lambda = \frac{c_i}{\nu}$$

где c_i – скорость света в данной среде.

При заполнении вакуума какой-либо средой скорость распространения электромагнитной волны уменьшается. Скорость c_i в конкретной среде связана со скоростью распространения электромагнитной волны в вакууме соотношением:

$$c_i = \frac{c}{n}$$

где c – скорость распространения электромагнитной волны в вакууме, $c = 2,99792 \cdot 10^{10}$ см/с $\approx 3 \cdot 10^5$ км/с; n – показатель преломления данной среды.

Волновое число, $\tilde{\nu}$. Это величина, обратная длине волны.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Измеряют волновые числа в обратных сантиметрах, см^{-1} . Длина волны, частота, волновое число и скорость света в данной среде связаны между собой соотношением:

$$\nu = \frac{c_i}{\lambda} = c_i \cdot \tilde{\nu} \quad (*).$$

Амплитуда, A – максимальное значение вектора электрического или магнитного поля.

Интенсивность излучения, I – энергия излучения в одну секунду, приходящаяся на единицу телесного угла. Она пропорциональна квадрату амплитуды. На практике за интенсивность иногда принимают значение сигнала в произвольных единицах, например, отмечая число делений шкалы прибора.

Мощность, P – энергия излучения, попадающая на данную поверхность за одну секунду.

Плоскость поляризации – плоскость xu (рис. 1), в которой колеблется электрическое поле. Световой поток, состоящий из множества плоскостей поляризации, называют неполяризованным, а световой поток, в котором все электрические поля лежат в одной плоскости – плоскополяризованным.

Корпускулярные свойства электромагнитного излучения. Излучение состоит из потока дискретных частиц (фотонов). *Фотон* – материальная частица с определенной массой m и импульсом, отклоняющаяся от прямолинейного пути под действием силы тяжести, но, в отличие от других материальных тел, движущаяся только со скоростью света. Каждый фотон несет порцию энергии, которая называется *квантом* и которая связана с его массой m , частотой ν и длиной волны λ .

$$E = mc^2 = h\nu$$

или с учетом уравнения (*)

$$E = \frac{c \cdot h}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu},$$

где h – постоянная Планка, равна $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с или $4,135 \cdot 10^{-15}$ эВ·с. Один электрон-вольт (эВ) – это энергия, которую приобретает электрон, двигаясь в электрическом поле при разности потенциалов в 1 В; $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Таким образом, каждый фотон можно охарактеризовать частотой, длиной волны, волновым числом или энергией. Поток фотонов с одинаковой частотой (длиной волны и энергией) называют *монохроматическим*, с разными частотами – *полихроматическим*. Обычно поток излучения, испускаемый раскаленными телами, в том числе солнечный свет, является полихроматическим.

Совокупность всех волн электромагнитного излучения, расположенных в порядке возрастания, называют *электромагнитным спектром* (от лат. spectrum – представление). Используемый в прикладных исследованиях спектр электромагнитного излучения

охватывает очень широкую область частот (10^{20} – 10^5 Гц) или длин волн (от 10^{-3} нм до 3 км). Электромагнитный спектр состоит из спектральных областей (участков) с определенным интервалом длин волн (частот). Например, выделяю ультрафиолетовую область (10 нм – 400 нм). Ультрафиолетовая область, в свою очередь, подразделяется на дальний (жесткий) ультрафиолет (10 нм – 200 нм) и ближний ультрафиолет (200 нм – 400 нм). Область ближнего ультрафиолета непосредственно примыкает к области видимого излучения (400 нм – 760 нм). Со стороны длинных волн с видимой областью спектра граничит область инфракрасного излучения (760 нм – 1000 мкм). Выделяют ближнюю, среднюю и дальнюю области инфракрасного спектра. Деление электромагнитного спектра на отдельные области является весьма условным.

Изучение вещества под воздействием электромагнитного излучения положено в основу многих методов исследования. По классификации (*физические, химические, биологические*) эти методы относятся к физическим методам исследования. Их общее название – *спектральные методы исследования* или *спектроскопия*.

Спектроскопия – это физический метод исследования, который позволяет получать сведения о стационарных состояниях элементарных систем на основании изучения энергетических переходов между этими состояниями (Бахшиев Н.Г.).

Современная спектроскопия базируется на постулатах Бора, согласно которым:

- элементарная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, соответствующих некоторой дискретной (прерывной) или непрерывной последовательности значений энергии;
- переход из одного стационарного состояния в другое сопровождается поглощением или выделением кванта энергии

с частотой $\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h}$, где E_i и E_j – энергии начального и

конечного состояний системы, h – постоянная Планка.

Полная энергия элементарной системы, которая состоит из ядер, электронов, атомов, молекул, ионов, радикалов и других частиц складывается из энергии вращательного движения частицы как целого, энергии колебаний отдельных частиц, входящих в состав элементарной системы, например, атомов в молекуле, энергии электронного движения с учетом энергии взаимодействия указанных

видов движения (E'). Математическое выражение, включающее все перечисленные выше составляющие, имеет следующий вид

$$E = E_{эл.} + E_{кол.} + E_{вращ.} + E'.$$

Графически диаграмму, на которой отображены отдельные

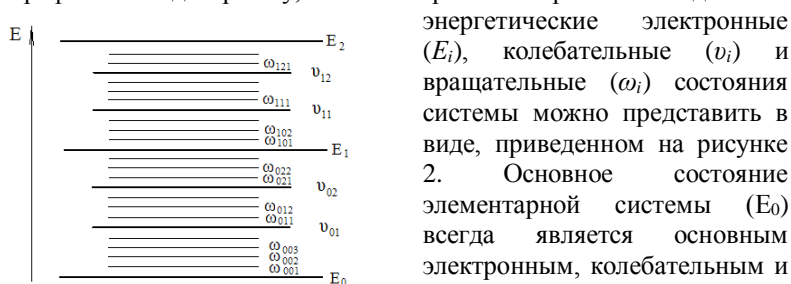


Рис. 2. Схема энергетических уровней

энергетические электронные (E_i), колебательные (v_i) и вращательные (ω_i) состояния системы можно представить в виде, приведенном на рисунке 2. Основное состояние элементарной системы (E_0) всегда является основным электронным, колебательным и вращательным энергетическим состоянием.

Различия в энергиях отдельных стационарных состояний системы достаточно велики. Электронная энергия изменяется в десятках эВ, колебательная – в десятых долях эВ, вращательная – в тысячных долях эВ. Из-за значительного различия в энергиях, эти виды движения можно рассматривать как независимые, приближенно полагая, что движение электронов не зависит от колебаний атомов и вращения молекулы в целом и т.д. Количество возможных стационарных состояний данной конкретной системы зависит от ряда факторов. В конечном итоге оно определяется энергией, необходимой для разрушения системы как целого, то есть энергией отрыва электрона и удаления его в бесконечность, энергией разрыва химической связи при увеличении межатомного расстояния в молекуле и т.д.

Заданному значению энергии может соответствовать одно или несколько состояний элементарной системы. Каждое такое состояние характеризуется совокупностью физических признаков – распределением электронной плотности, длинами связей, валентными углами и т.д., а также набором характерных химических свойств. Если данному значению энергии соответствует одно определенное состояние системы, то оно называется *невыврожденным стационарным состоянием*. Если данному значению энергии соответствует два или более состояния системы, отличающихся какими-либо свойствами кроме энергии, его называют *выврожденным стационарным состоянием*. Совокупность состояний элементарной системы, соответствующих определенному значению энергии, называется *уровнем энергии*.

Каждый уровень энергии характеризуется значением энергии (E), кратностью вырождения (или статистическим весом, g), заселенностью (населенностью, N) и временем жизни (τ).

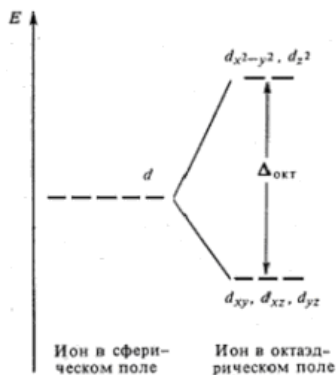


Рис. 3. Пример расщепления энергетического уровня

сферически симметричное поле все пять его валентных d -орбиталей будут иметь одинаковую энергию. Данный ион характеризуется пятью энергетически эквивалентными состояниями. Эти состояния образуют пятикратно вырожденный энергетический электронный уровень. В октаэдрическом поле, которое создают анионы, вырождение уровня снимается. Возникает два энергетических уровня. Уровню с большей энергией соответствует два энергетически эквивалентных состояния. Уровень будет являться двукратно вырожденным. Уровню с меньшей энергией соответствует три состояния, он трехкратно вырожденный (рис. 3).

Явление вырождения энергетических уровней связано со свойствами симметрии молекул и волновых функций. Оно определяется законами квантования моментов количества движения и их проекций. В соответствии с этим, энергетические состояния классифицируются по типам симметрии. Тип симметрии дает возможность определить, каким образом волновая функция преобразуется при выполнении свойственных данной молекуле операций симметрии.

- операцией симметрии называется действие относительно элемента симметрии;
- элементами симметрии являются линия, точка, плоскость; относительно элементов симметрии совершаются операции симметрии;

- молекула обладает элементом симметрии, если она имеет две и более неразличимые ориентации в пространстве.

Каждая молекула обладает определенным набором операций симметрии – преобразований молекулы в пространстве. В результате этих операций полученная конфигурация атомов неотличима от исходной конфигурации. Для спектроскопии представляют интерес такие преобразования, которые сохраняют неизменным положение центра тяжести молекулы. Такие операции симметрии называются *операциями точечной симметрии*. К операциям точечной симметрии относятся: отражение в центре инверсии, то есть замена всех знаков координат на обратные, при условии, что начало координат находится в центре тяжести молекулы; отражение в плоскости симметрии; поворот вокруг оси симметрии на угол, представляющий собой долю полного угла $360/n$. В соответствии с возможными для молекулы операциями симметрии, говорят о наличии у молекулы элементов симметрии – центра инверсии (i), плоскостей симметрии σ_v (если они проходят через ось вращения) и σ_h (если они перпендикулярны оси вращения), осей вращения n -ого порядка (C_n). Кроме приведенных выше элементов, принят еще один единичный элемент симметрии, его обозначают I . Он показывает, что над молекулой не производится никаких операций симметрии. В соответствии с набором характерных для молекулы элементов симметрии, ее относят к той или иной точечной группе симметрии. Обозначение типов симметрии является достаточно условным. Например, буквами A и B обозначаются невырожденные типы симметрии (A – симметричные относительно поворота вокруг оси наивысшего порядка, B – антисимметричные, то есть равные по величине, но противоположные по знаку). Для точечных групп, содержащих операцию отражения в центре инверсии, типы симметрии симметричные относительно этой операции, обозначаются буквой g («gerde» - четный), а антисимметричные – буквой u («ungerad» - нечетный) и т.д.

Заселенность (населенность) определяет число объектов, характеризующихся данным значением энергии. Она показывает распределение частиц по энергиям. Если в единице объема изучаемого вещества содержится N частиц, то все они в каждый момент времени определенным образом распределены по соответствующим уровням энергии, при этом

$$N = \sum(N_i) = N_1 + N_2 + \dots + N_n.$$

Доля частиц, приходящихся на данный уровень, обозначается буквой p :

$$\rho_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i N_i}.$$

Совокупность значений ρ_i называется *функцией распределения*. Функция распределения для дискретной системы уровней нормирована на единицу, то есть $\sum(\rho_i) = 1$. Все виды распределения подразделяются на равновесные и неравновесные распределения.

Равновесные распределения существуют в условиях термодинамического равновесия между веществом и полем излучения. Они зависят от свойств изучаемой системы и от температуры. Функция распределения атомов и молекул по уровням энергии описывается формулой Больцмана, а соответствующее распределение называется больцмановским распределением

$$\frac{N_j}{\sum_i N_i} = \frac{g_j \exp(-E_j/kT)}{\sum_i g_i \exp(-E_i/kT)},$$

где N_j – число атомов или молекул, находящихся в j – м энергетическом состоянии;

$\sum_i N_i$ - число атомов или молекул, находящихся во всех i – состояниях

системы;

g - статистические веса состояний;

k - постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹;

T - температура, К.

Формулу Больцмана применяют для определения относительного числа атомов или молекул в данном равновесном состоянии по сравнению с их числом, находящимся во всех других состояниях или в некотором другом состоянии при данной температуре. Равновесное распределение играет важную роль при изучении спектров теплового испускания, а также при исследовании спектров поглощения и люминесценции при условии, что интенсивность возбуждающего излучения является незначительной.

Неравновесные распределения имеют место в тех случаях, когда на систему действуют внешние источники большой мощности. Кроме свойств изучаемой системы и температуры, неравновесные распределения зависят от характеристик источников возбуждения.

Время жизни характеризует длительность пребывания элементарной системы в данном энергетическом состоянии. Времена жизни определяются вероятностями переходов элементарных систем между энергетическими состояниями.

Как следует из второго постулата Бора, любое энергетическое изменение системы связано с ее скачкообразным переходом из одного стационарного состояния в другое. При этом изменяется вся совокупность физико-химических свойств системы, а именно: дипольный момент, поляризуемость, реакционная способность и т.д. Неизменным остается только состав системы, то есть число образующих ее ядер и электронов, а также последовательность соединения атомов в молекуле.

В соответствии с законом сохранения энергии, переходы между стационарными состояниями сопровождаются получением или отдачей системой энергии. Энергетические переходы подразделяются на *радиационные (излучательные, оптические) и нерadiационные (безызлучательные, неоптические) переходы*. Радиационные переходы сопровождаются поглощением, излучением или рассеянием квантов энергии. На энергетических диаграммах радиационные переходы обозначаются прямыми линиями (векторами) с указанием направления перехода.

Поглощение - это переход элементарной системы в состояние с большей энергией. Такой переход сопровождается поглощением внешней энергии. Рассмотрим в некоторой системе два энергетических уровня, обозначим их уровень i и уровень j , с энергиями E_i и E_j соответственно (рис. 4). Это могут быть любые два из набора уровней, свойственных данной системе.

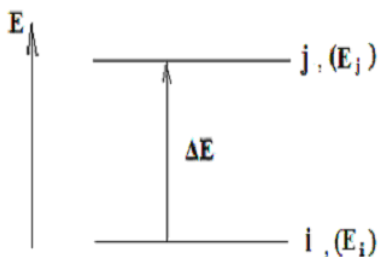


Рис. 4. Схема радиационного энергетического перехода, сопровождающегося поглощением энергии

Предположим, что элементарная система первоначально находится на уровне i , а $E_i < E_j$. Если уровень i является основным, то элементарная система может оставаться на нем неограниченное время, до тех пор, пока на нее не подействует какое-либо внешнее возмущение, например, электромагнитное излучение. Существует вероятность того, что

элементарная система перейдет с уровня i на уровень j . Такой переход может состояться в случае, когда величина энергии внешнего воздействия совпадает с величиной энергии расщепления уровней. Разность энергий ΔE , требуемая для этого перехода, вычитается из

энергии падающей электромагнитной волны. Переход $i \rightarrow j$ ($E_i < E_j$) называется *поглощением*. Процесс поглощения энергии всегда является *вынужденным процессом*, так как для его реализации необходим внешний источник энергии. Вероятность поглощения определяется выражением

$$\frac{dN_i}{dt} = -B_{i,j}N_i,$$

где N_i – заселенность уровня i , то есть число частиц в единице объема, находящихся в данный момент времени на уровне i ;

$\frac{dN_i}{dt}$ – скорость изменения заселенности уровня i за время dt ;

$B_{i,j}$ – вероятность перехода системы с уровня i на уровень j , она зависит от конкретного перехода и от интенсивности падающей электромагнитной волны.

$$B_{i,j} = \sigma_{i,j}F,$$

где $\sigma_{i,j}$ – сечение перехода, оно имеет размерность площади и зависит от данного конкретного перехода;

F – плотность потока фотонов в падающей электромагнитной волне.

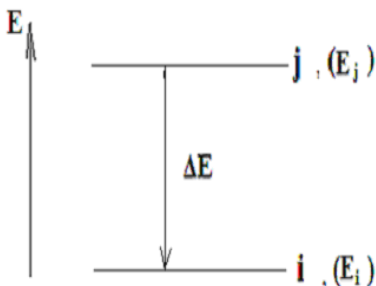


Рис. 5. Схема радиационного энергетического перехода, сопровождающегося выделением энергии

Излучение – это переход элементарной системы в состояние с меньшей энергией. Процесс излучения сопровождается выделением энергии системой в виде электромагнитной волны. Излучение может быть *спонтанным (самопроизвольным)* и *вынужденным*. Спонтанное излучение происходит в силу внутренних причин, присущих атомам и молекулам данной системы, без участия внешнего воздействия. Вынужденное

излучение происходит под влиянием внешнего воздействия на систему.

■ *Спонтанное излучение.* Рассмотрим рисунок 5. Предположим, что элементарная система первоначально находится в состоянии, соответствующем уровню j ($E_j > E_i$).

Так как $E_j > E_i$, система будет стремиться перейти на уровень i . Переход $j \rightarrow i$ будет сопровождаться выделением энергии ΔE . Если эта

энергия высвобождается в виде электромагнитной волны, процесс называется *спонтанным излучением*. Предположим, что в момент времени t на уровне j находится N_j частиц. Скорость перехода частиц с уровня j на уровень i пропорциональна их концентрации

$$\left(\frac{dN_j}{dt} \right)_{cn.} = -A_{cn.} N_j,$$

где A – это коэффициент пропорциональности (*коэффициент Эйнштейна*). $A_{cn.}$ – есть вероятность спонтанного излучения. $A_{cn.}$ и $t_{cn.}$ зависят от конкретного энергетического перехода.

Вероятность данного перехода связана со временем жизни возбужденного состояния, из которого этот переход происходит. Время жизни τ обратно пропорционально вероятности спонтанного излучения $\tau \sim 1/A_{cn.}$.

▪ *Вынужденное излучение.* Предположим, что элементарная система первоначально находится на уровне j и на нее действует электромагнитная волна с частотой ν , равной частоте спонтанно испущенной волны. Поскольку частота падающей волны и частота излучения, связанного с энергетическим переходом, равны друг другу, то имеется конечная вероятность того, что падающая волна вызовет переход элементарной системы с уровня j на уровень i . При этом разность энергий ΔE выделяется в виде электромагнитной волны, которая добавится к падающей волне. Такой процесс называется *вынужденным излучением*. Процесс вынужденного излучения может быть описан уравнением

$$\left(\frac{dN_j}{dt} \right)_{вын.} = -B_{ji} N_j,$$

где $\left(\frac{dN_j}{dt} \right)_{вын.}$ – скорость вынужденного перехода $j \rightarrow i$;

B_{ji} – вероятность вынужденного излучательного перехода, она зависит от конкретного перехода и от интенсивности падающей электромагнитной волны:

$$B_{ji} = \sigma_{ji} F,$$

где σ_{ji} – сечение вынужденного излучательного перехода, оно имеет размерность площади и зависит от данного конкретного перехода; F – плотность потока фотонов в падающей электромагнитной волне.

Вероятности вынужденного и спонтанного излучательных переходов связаны соотношением

$$A_{ji} = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) B_{ji}.$$

Спонтанное излучение имеет следующие отличия:

- фаза спонтанно испущенной электромагнитной волны не имеет определенной связи с фазами волн, испущенными другими системами;
- спонтанно испущенная элементарной системой волна может иметь любое пространственное направление.

Вероятность вынужденного излучения связана с вероятностью вынужденного поглощения соотношением $B_{ij} g_i = B_{ji} g_j$.

Число участвующих в данном радиационном переходе электронов в расчете на один атом может быть охарактеризовано *силой осциллятора*, f . Сила осциллятора связана с вероятностью перехода. Например, связь силы осциллятора излучательного перехода $j \rightarrow i$ с вероятностью этого перехода определяется соотношением

$$f_{ji} = \frac{m_e c}{8\pi^2 e^2} A_{ji} \lambda_{ji}^2.$$

В ряде случаев, для широких спектральных полос поглощения при расчете силы осциллятора применяют упрощенную формулу

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu},$$

где ε - коэффициент поглощения, моль⁻¹·л·см⁻¹; $\tilde{\nu}$ - волновое число, см⁻¹;

$\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ - площадь спектрального сигнала.

Силы осцилляторов двух переходов, так же как и вероятности этих переходов связаны соотношением $f_{ij} g_i = f_{ji} g_j$.

Безызлучательные переходы (неоптические) – это переходы системы из возбужденных энергетических состояний в состояния с

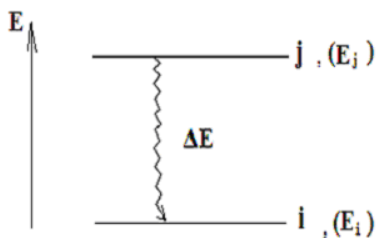


Рис. 6. Схема безызлучательного энергетического перехода

меньшей энергией. В отличие от радиационных переходов, безызлучательные переходы происходят без выделения квантов энергии. Они сопровождаются обменом энергии между рассматриваемой элементарной системой и окружающими ее системами, с которыми данная система

взаимодействует. В результате безызлучательных переходов изменяется температура системы. На диаграммах такие переходы обозначаются волнистыми линиями с указанием стрелкой направления перехода (рис. 6).

Принципиальная возможность и интенсивность энергетических переходов определяются внутренними и внешними факторами, которые регулируются правилами отбора (запретами), условиями, приводящими к снятию запретов на отдельные энергетические переходы и заселенностью уровней с которых они происходят.

Энергетические переходы при соответствующих условиях и инструментах можно зарегистрировать и представить в виде **спектра**. **Электромагнитным спектром вещества** называется распределение поглощаемых, излучаемых или рассеиваемых веществом квантов энергии в шкале частот или длин волн. Каждому энергетическому переходу в спектре будет соответствовать спектральный сигнал, характеризующийся значением частоты (длины волны).

Согласно осцилляторной теории частота поглощаемого или испускаемого излучения представляет собой частоту колебаний переменного дипольного момента частицы.

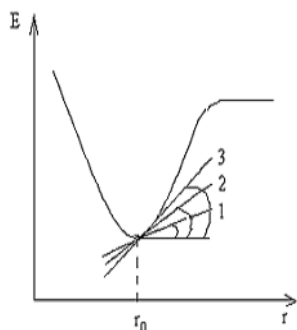


Рис. 7. Кривая изменения потенциальной энергии

Классическая теория поглощения света предполагает, что под воздействием переменного электромагнитного поля возбуждаются колебания отдельных заряженных частиц. В частности, электроны совершают колебания относительно ядерного остова, ядра атомов – относительно равновесного состояния. Частота этих колебаний зависит от массы колеблющихся частиц и силовой

постоянной связи,
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$
 где f –

силовая постоянная, μ – масса (приведенная масса) колеблющейся частицы, в электронной спектроскопии $\mu = m_e$, где m_e – масса электрона. В ряде случаев силовую постоянную отождествляют с прочностью связи между взаимодействующими частицами. Например, силовую постоянную валентных колебаний соотносят с прочностью химической связи, удерживающей образующие эту связь атомы. Однако физический смысл силовой постоянной иной. Ее величина определяется скоростью

изменения потенциальной энергии системы вблизи состояния равновесия, а точнее второй производной потенциальной энергии по смещению, взятой в точке равновесия $\left(\frac{d^2 E_{\text{потен.}}}{dr^2} \right)_0$. Графически

силовая постоянная определяется как скорость изменения тангенса угла наклона, который образуют касательные, проведенные к потенциальной кривой вблизи состояния равновесия (рис. 7, 1,2,3 – касательные, проведенные вблизи состояния равновесия).

Чем круче ветви параболы, тем система энергетически чувствительнее к изменению расстояния между взаимодействующими частицами и тем быстрее изменяется угол, образуемый касательными, с изменением расстояния. Таким образом, можно определить, что силовая постоянная характеризует кривизну потенциальной ямы, но она не связана с ее глубиной. Отсюда следует, что силовая постоянная характеризует жесткость связи между взаимодействующими частицами, но не ее прочность.

Графически спектры представляют в координатах $I=f(E)$. Интенсивность, то есть количество поглощенных, испущенных или рассеянных квантов, характеризующихся данным значением энергии, в различных спектральных методах представляют по-разному. Это могут быть ε , $A(D)$, T , $I_{\text{отн.}}$, где ε – молярный коэффициент поглощения, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$; $A(D)$ – коэффициент поглощения, оптическая плотность; T – коэффициент пропускания, %, $I_{\text{отн.}}$ – интенсивность, выраженная в относительных единицах. Энергию квантов, также выражают несколькими способами. Например, применяются λ , ν , $\tilde{\nu}$, где λ – длина волны, нм, мкм и т.п.; ν – частота излучения, с^{-1} , $\tilde{\nu}$ – волновое число, см^{-1} . Все эти характеристики связаны с энергией. Их математическая взаимосвязь имеет следующий вид:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}.$$

Спектральные сигналы характеризуются положением максимума в спектре, интенсивностью (пиковой или интегральной), полушириной (шириной сигнала на половине его высоты в максимуме, выраженной в единицах оптической плотности) и контуром (распределением интенсивностей внутри спектрального сигнала).

В соответствии с квантовой теорией все спектры должны быть линейчатые. Линейчатые спектры в большей или меньшей степени характерны для атомов. Кроме линейчатых спектров, спектры бывают

полосатые или сплошные. Уширение сигналов в спектрах происходит по различным причинам. Эти причины зависят от природы системы, так от условий, в которых система находится. К фундаментальным причинам уширения спектральных сигналов относятся:

- *естественное уширение*, в его основе принцип неопределенности Гейзенберга;
- *доплеровское уширение* обусловлено эффектом Доплера – изменением частоты при движении источника к приемнику излучения и от него;
- *лоренцовское уширение* – обусловлено энергетическими возмущениями при столкновении возбужденных и невозбужденных частиц.

Ширина спектральных сигналов в значительной степени зависит от смешения электронных, колебательных и вращательных энергетических переходов. В «чистом» виде электрон – электронные, колебательно – колебательные или вращательно – вращательные энергетические переходы наблюдаются достаточно редко. Сигналы в спектрах чаще всего являются результатом смешанных электронно-колебательных, колебательно-вращательных и т.п. энергетических переходов. Также ширина спектральных сигналов зависит от технических возможностей регистрирующих спектры приборов.

Уширение спектральных сигналов, обусловленное фундаментальными причинами, называется *однородным уширением*. Уширение, возникающее при участии внешних факторов, а также в результате образования межмолекулярных связей, и связанной с ними неэквивалентностью поглощающих или излучающих центров, называется *неоднородным*.

Спектр является индивидуальной характеристикой химического соединения. На основе изучения спектров проводят качественные и количественные исследования. Целью таких исследований являются не только обнаружение и определение количества изучаемых объектов, но и определение их физических характеристик, функционального состава, геометрии, а также термодинамических и кинетических параметров физико-химических процессов и т.д. Изучение спектра в целом и поведения спектральных сигналов при различных внешних условиях является основой проведения качественных исследований. В основу количественных исследований положена зависимость интенсивности характеристического спектрального сигнала от концентрации объекта, дающего данный сигнал, а также изменение интенсивности сигнала во времени при одинаковой концентрации вещества. Определяющими факторами

количественных исследований являются строгая идентификация характеристического сигнала и установленная зависимость его интенсивности от концентрации (содержания) вещества или времени.

Таким образом, основой объединения методов исследования в группу спектроскопических является взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Соответственно, имеет место следующее определение – *спектроскопическими называются физические методы исследования, основанные на изучении взаимодействия вещества с электромагнитным излучением*. Это объединение методов в одну группу происходит независимо от энергии излучения, от механизмов взаимодействия излучения с веществом и от природы физических процессов, происходящих при взаимодействии.

Учитывая многообразие спектральных методов, их классифицируют по нескольким классификационным признакам. Выделяют электронную, колебательную и вращательную спектроскопию, абсорбционные и эмиссионные методы и т.д. Исходя из природы, проявляющих себя при взаимодействии с электромагнитным излучением частиц, выделяют методы атомной спектроскопии, молекулярной спектроскопии и спектроскопии конденсированных сред (например, рентгеновскую спектроскопию). В свою очередь, методы молекулярной спектроскопии подразделяются на методы молекулярной оптической спектроскопии и методы молекулярной резонансной спектроскопии.

Методы молекулярной оптической спектроскопии изучают поглощение, испускание (люминесценцию) и отражение электромагнитного излучения ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра. Они включают методы электронной спектроскопии (УФ спектроскопия и люминесцентные методы), методы колебательной спектроскопии (ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, СКР), методы вращательной спектроскопии, турбидиметрию и нефелометрию. Абсорбционные методы, основанные на изучении поглощения электромагнитного излучения УФ, видимой и ближней ИК областей (оптической области) электромагнитного спектра однородными нерассеивающими средами называются ***спектрофотометрическими методами (спектрофотометрией)***. Спектрофотометрия наряду с фотоколориметрией и визуальной фотометрией входят в состав молекулярного абсорбционного фотометрического анализа. Это деление основано на использовании излучения различной степени монохроматичности и, соответственно, на применении при

выполнении анализа спектрофотометров, фотоэлектроколориметров и возможностей человеческого глаза в визуальной фотометрии.

Спектральные методы различаются метрологическими характеристиками, так точность определения большинством инструментальных спектроскопических методов укладывается в пределах 2 – 5 %; чувствительность и селективность методов весьма индивидуальны и сильно различаются, например, для спектрофотометрических и люминесцентных методов и т.д.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Электромагнитное излучение. Ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная области электромагнитного спектра. Монохроматическое и полихроматическое излучение.

2. Частота, длина волны, волновое число. Их взаимосвязь.

3. Постулаты Бора. Понятие элементарной системы. Стационарные состояния. Уровни энергии.

4. Вырождение энергетических состояний. Основные характеристики состояния: энергия, кратность вырождения, заселенность, время жизни.

5. Излучательные (оптические, радиационные) и безызлучательные переходы системы между различными стационарными состояниями.

6. Поглощение, излучение, рассеяние энергии системой.

7. Спектр. Графическое представление спектров.

8. Классификация спектров: спектры поглощения, пропускания, излучения; сплошные, полосатые и линейчатые спектры.

9. Спектральная линия. Основные характеристики спектральной линии. Причины уширения спектральных линий.

10. Энергетическое состояние двухатомной молекулы. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от межъядерного расстояния. Представление полной энергии молекулы как суммы электронной, колебательной и вращательной энергии.

11. Распределение молекул по энергетическим состояниям. Функция распределения.

12. Спектроскопические методы исследования. Основной объединяющий принцип. Классификация методов.

13. Методы молекулярной спектроскопии. Спектрофотометрия.

Глава 2. Молекулярные электронные спектры органических и комплексных соединений

Молекулярные электронные спектры веществ являются результатом переходов «молекул» между различными электронными энергетическими состояниями. Под молекулами в данном случае понимаем элементарные системы, представляющие единое целое с точки зрения метода молекулярной орбитали. Например, это могут быть непосредственно молекулы, комплексные соединения различной сложности. Они могут быть нейтральными или заряженными. Вещество может находиться в твердом, жидком, включая растворы, или газообразном состоянии. Если такие «молекулы» переходят из состояний с меньшей энергией в возбужденные энергетические состояния – спектры называются спектрами поглощения или абсорбционными спектрами. Обратные радиационные переходы «молекул» из возбужденных энергетических состояний в состояния с меньшей энергией приводят к возникновению спектров испускания (излучения) или эмиссионных спектров. Физически это соответствует переходам валентных электронов на удаленные от ядра свободные орбитали и обратным переходам на ближе расположенные к ядру связывающие орбитали, соответственно. Такие переходы наблюдаются в ближнем ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазонах (120 – 1100 нм). Они оказываются возможными при взаимодействии веществ с электромагнитным излучением, а также в силу внутренних причин, как, например, эмиссионные спонтанные переходы.

Абсорбционные электронные спектры представляют графически в координатах $A(\epsilon, \lg \epsilon) = f(\lambda, \nu)$ – спектры поглощения и $T = f(\lambda, \nu)$ – спектры пропускания, где A – поглощение, T – пропускание, $A = -\lg T$. Эмиссионные электронные спектры чаще представляют в координатах $I = f(\lambda, \nu)$, где I – относительная интенсивность сигнала. Практическое применение для исследования органических и комплексных соединений находят электронные спектры в спектральном диапазоне от 200 нм до ~ 900 нм. Регистрация спектров при длинах волн меньше 200 нм затруднена. Препятствием, в частности, является поглощение находящихся в атмосфере соединений кислорода и азота. Для регистрации спектров при длинах волн меньше 200 нм спектральные приборы снабжают специальными вакуумными приставками.

Молекулярные электронные спектры органических и неорганических соединений, несмотря на принципиально общую

природу – наличие дискретных энергетических электронных уровней, между которыми осуществляются переходы, обладают рядом особенностей. Появление полос в электронных спектрах неорганических соединений обусловлено электронными переходами определенных структурных элементов. Например, хлорид-ионы имеют в спектре характеристическое поглощение с максимумом при 181 нм ($\epsilon \sim 10^4$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$), ОН $^{-}$ - ионы – при 194 нм ($\sim 1,3 \cdot 10^4$) и 187 нм ($\sim 5 \cdot 10^3$), Cr $_2$ O $_7^{2-}$ - ионы – при 440 нм ($\sim 3 \cdot 10^3$), MnO $_4^{-}$ - ионы в кислой среде – при 528 нм ($\sim 2,4 \cdot 10^3$), 310 нм ($\sim 1,5 \cdot 10^3$) и 225 нм ($\sim 3 \cdot 10^3$).

В органических соединениях появление спектральных полос связано с переходами электронов, определенных изолированных химических связей или систем сопряженных кратных связей.

Электронные спектры, как правило, содержат широкие, до нескольких сотен нм, полосы (рис. 8 и 9). Исключение составляют спектры соединений *f*-элементов. Поглощение и излучение энергии этими соединениями обусловлено переходами внутренних *f*-электронов, защищенных внешней 5s 2 5p 6 электронной оболочкой. Спектры соединений *f*-элементов состоят из набора относительно узких полос небольшой интенсивности, например, рис. 10.

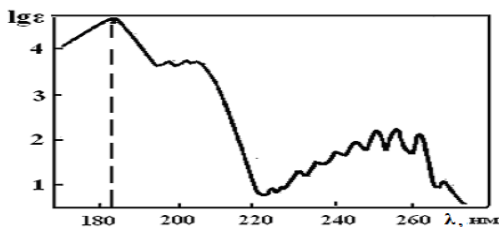


Рис. 8. Спектр поглощения бензола в гептане

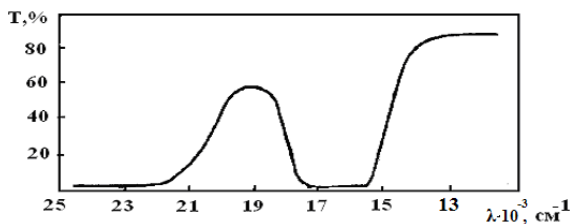


Рис. 9. Спектр пропускания раствора трифторацетата хрома(III)

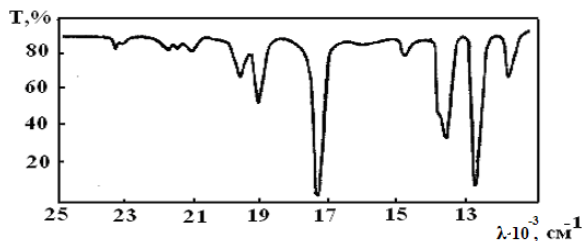


Рис. 10. Спектр пропускания трифторацетата неода (III)

Сложный контур спектральных полос во многом определяется их колебательной структурой. При поглощении или испускании энергии, наряду с изменением электронных состояний, изменяются колебательные и вращательные состояния. В электронных спектрах проявляются полосы, соответствующие не «чистым» электронно-электронным переходам, например, $E_{0,0_0} \rightarrow E_{1,0_0}$, а системы полос отражающих переходы между возбужденными колебательными и вращательными подуровнями двух взаимодействующих электронных уровней ($E_{0,0_n,\omega_k} \rightarrow E_{1,0_m,\omega_l}$). При этом в спектре отдельные близко расположенные линии могут сливаться, образуя широкие полосы или одну широкую полосу.

Полосы, обусловленные электронно-колебательными переходами, называются **вибронными** (название «вибронный» образовано сложением частей слов вибрационный и электронный). Вибронные полосы соответствуют **вибронным переходам** (рис.11 и 12).

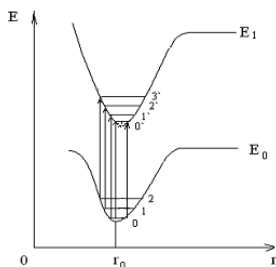


Рис. 11. Схема вибронных переходов

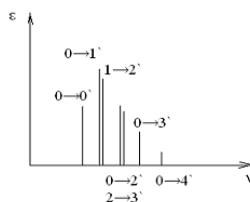


Рис. 12. Схема строения электронно-колебательной полосы

Интенсивность отдельных вибронных спектральных полос определяется *принципом Франка-Кондона*: наиболее вероятными являются вибронные переходы, не сопровождающиеся изменением расположения и скорости движения ядер. Условие, при котором скорость движения ядра при электронном переходе постоянна, оптимально соблюдается в точках пересечения колебательного уровня с кривой потенциальной энергии. Такие точки называются *поворотными точками*. В поворотных точках изменяется направление движения ядер, соответственно, скорость их движения становится постоянной, равной нулю. Таким образом, наиболее вероятным переходам на диаграмме соответствуют вертикальные линии, соединяющие поворотные точки комбинирующих потенциальных кривых. Потенциальные кривые молекул, возбуждающихся из основного электронно-колебательного состояния и не изменяющих в процессе перехода равновесное положение ядер, являются подобными. Электронные переходы в таких молекулах происходят без изменения колебательного квантового числа. В спектрах поглощения и испускания таких молекул наиболее интенсивными являются полосы, соответствующие «чисто» электрон - электронным переходам. Если межъядерные расстояния изменяются, наиболее вероятный переход сопровождается изменением колебательного квантового числа. В этом случае максимальная интенсивность полосы в спектре не будет соответствовать «чисто» электронному переходу. Колебательная и вращательная структура полос особенно наглядно проявляется в электронных спектрах газов и разбавленных растворов в инертных растворителях.

Интерпретация спектральных данных независимо от природы соединения предполагает установление связи между проявляющимися в спектрах сигналами, их положением, интенсивностями, контуром и строением поглощающих или излучающих соединений. Для нахождения этой связи необходимо идентифицировать спектральные сигналы, то есть провести их отнесение к определенным электронным переходам.

Примеры классификации электронных переходов. Существует несколько классификаций электронных переходов, соответствующих тем или иным типам изменений, происходящих в молекулах под действием электромагнитного излучения. Как правило, электронные переходы обозначаются в соответствии с обозначением начального и конечного состояния системы.

Исторически первым было разделение полос на *K*- и *R*- полосы, соответствующие *K*- и *R*- хромофорам. *K*- полосы характерны для

систем сопряженных связей, R - полосы определяются наличием в молекуле гетероатомов, содержащих неподеленные пары электронов. K - и R - полосы различаются по влиянию на них растворителей и заместителей. Первые смещаются в длинноволновую область спектра с увеличением полярности растворителя и при введении в соединение полярных заместителей. Для полос второго типа в этих случаях характерно обратное коротковолновое смещение.

Мэлликен предложил обозначать нормальные невозбужденные состояния буквой N , возбужденные состояния в пределах валентной оболочки буквами Q и V , и состояния, в которых один из электронов возбуждается до уровня, соответствующего более высокой валентной оболочке буквой R . Соответственно обозначениям состояний, электронные переходы подразделяются на $N \rightarrow V$, $N \rightarrow Q$ и $N \rightarrow R$.

$N \rightarrow V$ и $N \rightarrow Q$ – Электронные переходы происходят в пределах одной валентной оболочки. Главное квантовое число в результате таких переходов не изменяется. $N \rightarrow V$ – электронные переходы соответствуют возбуждению связывающего электрона и переходу его на разрыхляющую орбиталь. Соответствующие таким переходам спектральные сигналы характеризуются высокой интенсивностью. $N \rightarrow Q$ – Электронные переходы соответствуют возбуждению не участвующих в образовании связи электронов, локализованных на отдельных атомах, на вакантную разрыхляющую орбиталь. Таким переходам в спектрах соответствуют мало интенсивные спектральные сигналы.

$N \rightarrow R$ – Электронные переходы (Ридберговы переходы) аналогичны переходам электронов в атомах. Они происходят с изменением главного квантового числа. Этим переходам соответствуют интенсивные спектральные сигналы, расположенные в вакуумной области электромагнитного спектра.

Наибольшее распространение для обозначения электронных переходов и соответствующих им спектральных сигналов в настоящее время имеет классификация Каша. По классификации Каша, аналогично другим классификациям, обозначение переходов соответствует обозначению состояний, участвующих в них электронов. Состояния электронов классифицируются в соответствии с методом молекулярных орбиталей (МО). Согласно методу молекулярных орбиталей, внутренние электроны входящих в состав молекулы атомов, не принимающие участие в образовании химических связей, сохраняют ту же энергию, что и в индивидуальных атомах. Эти электроны находятся на атомных орбиталях. Валентные электроны располагаются на новых орбиталях, отличающихся от

атомных. Такие орбитали называются молекулярными. Молекулярные орбитали образуются как линейные комбинации атомных орбиталей. Они характеризуются собственными волновыми функциями. В наиболее общем виде молекулярные орбитали подразделяются на связывающие (σ , π), несвязывающие (n) и разрыхляющие (σ^* , π^*). Обычная последовательность расположения молекулярных орбиталей по энергии имеет следующий вид:

$$\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma.$$

Электронные переходы обозначаются символами орбиталей исходного и конечного состояний электрона: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$. Такая запись предполагает изменение состояния только одного электрона.

В многоатомных молекулах картина усложняется. Количество возможных переходов увеличивается. В сложных молекулах необходимо рассматривать два типа орбиталей, к которым относятся электроны неподеленных пар гетероатомов. Первый соответствует орбиталям σ - типа, ортогональным π - электронам молекулы. В этом случае орбиталь неподеленной пары может включаться в σ - остов молекулы, например, как это происходит в карбонильной группе $C=O$. Такие орбитали обозначают символом n . Ко второму типу орбиталей относятся, например, неподеленные пары электронов азота в ароматических аминах. В этом случае орбиталь неподеленной пары электронов имеет некоторый π - характер. Она антисимметрична относительно плоскости молекулы и может взаимодействовать с π -электронами ароматического кольца. Такие орбитали обозначают символом ℓ . Соответственно введенным обозначениям классифицируются и электронные переходы.

Помимо указанного, для многоатомных молекул вводятся обозначения a_π и b_π для антисвязывающей и связывающей орбиталей π - происхождения, соответственно.

Некоторые особенности возникновения спектров поглощения рассмотрим на примере органических соединений, комплексных соединений и соединений лантаноидов.

Электронные спектры органических соединений. В предельных углеводородах (парафинах), содержащих только σ - связи, возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ – электронные переходы. Полосы поглощения, соответствующие этим электронным переходам, находятся в области вакуумного ультрафиолета. Например, метан имеет полосу поглощения при 125 нм, этан – при 135 нм, октан – при 170 нм, циклопропан – при 190 нм. Напряжение цикла приводит к смещению

полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. Например, кубан поглощает в области длин волн ~ 300 нм. Однако в спектрах большого числа парафинов и циклопарафинов полосы поглощения располагаются при длинах волн меньше 200 нм и поэтому аналитического значения не имеют.

Включение в состав насыщенных углеводородов гетероатомов, содержащих неподеленные пары электронов, усложняет их спектры.

Табл. 1. Положения максимумов полос поглощения органических соединений, содержащих в своем составе гетероатомы

Соединение	λ_{\max} , нм, (lg ϵ), $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ_{\max} , нм, (lg ϵ), $n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ OH	150	183 (2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184 (3,0)
C ₂ H ₅ SH	192 (3,9)	225 (2,2)
(CH ₃) ₂ S	210 (2,0)	229 (2,2)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,3)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
CH ₃ Cl	150	173 (2,30)
CH ₃ Br	—	204 (2,30)
CH ₃ I	150-210	258 (3,50)

Как видно из таблицы 1, введение в предельный углеводород любого из гетероатомов приводит к появлению в спектре длинноволновой полосы поглощения, соответствующей $n \rightarrow \sigma^*$ – электронному переходу. Максимум этой полосы чаще всего находится в области 200 нм, за редким исключением его положение достигает 250 нм, а для циклических – 300 нм.

При наличии в молекуле хотя бы одной кратной связи (непредельные углеводороды), в спектре соединения появляется длинноволновая полоса поглощения, соответствующая $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переходу. Атомную группу, содержащую хотя бы одну кратную связь, которая придает соединению способность избирательно поглощать электромагнитное излучение, называют **хромофорной группой (хромофором)**. Хромофоры бывают **изолированные** и **сопряженные**. Изолированные хромофоры – это группировки атомов с одной кратной связью. Сопряженные хромофоры – структурные элементы, содержащие систему кратных связей. Если две ненасыщенные (кратные) связи в молекуле разделены двумя и большим числом углеродных атомов – эффект сопряжения не проявляется, наблюдается аддитивный спектр. Атомную группировку,

не содержащую кратных связей, не имеющую собственного поглощения, но увеличивающую длину волны $\pi \rightarrow \pi^*$ – электронного перехода и его интенсивность называют **ауксохромной группировкой (ауксохромом)**. Такими группировками являются, например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$.

Простейшим представителем непредельных углеводородов является этилен. Максимум его полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ – электронного перехода находится в спектре при 165 нм. Максимум длинноволновой полосы поглощения ацетилена - при 173 нм. Алкилирование этилена и ацетилена приводит к незначительному смещению полос поглощения в длинноволновую часть спектра. Область их поглощения, а также область поглощения циклических непредельных соединений с одной кратной связью находится до 200 нм и, по указанным выше причинам, имеет малое аналитическое значение.

Введение к двойной связи заместителя, содержащего гетероатом, приводит к взаимодействию неподеленной пары электронов гетероатома с π – электронами двойной связи и возникновению двух заполненных π – орбиталей. Электронный переход с высшей заполненной орбитали на низшую вакантную орбиталь (рис. 13б) требует меньшей энергии, чем в незамещенном этилене (рис. 13а). Полоса поглощения смещается в длинноволновую часть спектра.

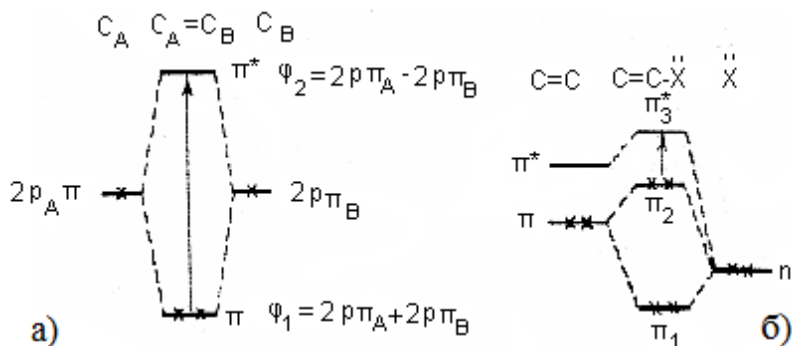


Рис. 13. Схемы энергетических уровней двойной связи (а) и двойной связи, взаимодействующей с гетероатомом (б)

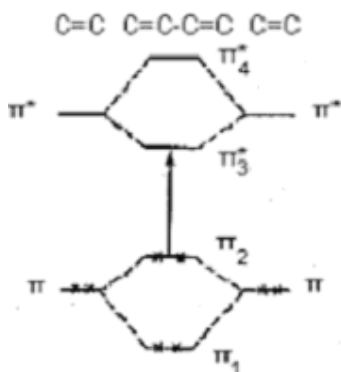


Рис. 14. Схема энергетических уровней сопряженного диена

Значительные длинноволновые сдвиги полос поглощения происходят при появлении сопряженных π -связей. Сопряжение кратных связей приводит к образованию новой системы энергетических уровней. Это вызвано расщеплением π -орбиталей и появлением у них верхних и нижних энергетических подуровней (рис. 14). Переход электронов с верхнего подуровня связывающей π -орбитали на нижний подуровень несвязывающей π^* -орбитали требует значительно меньшей

энергии по сравнению с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в изолированной π -связи. Увеличение числа сопряженных π -связей приводит к дальнейшему уменьшению энергии, необходимой для $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода. Максимум полосы поглощения сдвигается в ближнюю УФ-и даже в видимую область спектра.

Циклические диены поглощают при более длинных волнах, чем линейные, однако их поглощение менее интенсивно. Примеры положения максимумов полос поглощения в спектрах непредельных соединений приведены в таблице 2.


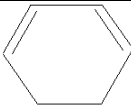

В спектрах соединений, содержащих такие функциональные группы, как $C=O$, $C=N$, $-NO_2$, $N=N$, $C=S$ и т.д., могут наблюдаться длинноволновые полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ - и $\ell \rightarrow \pi^*$ -электронным переходам. Интенсивность этих полос чаще невысока.

$\pi \rightarrow \pi^*$ - Электронные переходы могут быть как разрешенными, так и запрещенными. Интенсивность полос поглощения, соответствующих разрешенным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, достигает нескольких сотен тысяч ($\lg \epsilon \sim 5$), эти полосы еще называются *K*-полосы и они широко используются в спектрофотометрическом анализе. Интенсивность запрещенных переходов изменяется в пределах тысячи единиц ($\lg \epsilon \sim 3$), данные полосы обозначаются как *B*-полосы.

$n \rightarrow \pi^*$ - Электронные переходы являются запрещенными по симметрии. Интенсивность полос поглощения, соответствующих этим

переходам невысока, чаще она не превышает $100 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Эти полосы называются R-полосы (не путать с ридберговыми полосами по Мэлликену). Запрет на $n \rightarrow \pi^*$ -переходы частично снимается, если n – орбиталь является гибридной. В этом случае интенсивность перехода будет определяться вкладом s-орбитали в гибридную орбиталь.

Табл. 2. Максимумы полос поглощения органических соединений, содержащих кратные связи

система сопряженных связей	соединение	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм},$ $\pi \rightarrow \pi^*$	$\lg \varepsilon_{\text{макс.}}$
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,3-бутадиен 2,4-гексадиен	217 227	4,32 4,36
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	гексатриен-1,3,5	256	4,35
$(-\text{C}=\text{C}-)_4$	декатетраен-2,4,6,8	310	4,88
$(-\text{C}=\text{C}-)_{11}$	ликопин	504	5,23
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	винилацетилен	219	3,81
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$	окта-3,7-диен-5-ин-2-ол	257	4,23
	циклопентадиен	238	3,53
	циклогексадиен-1,3	256	3,90
	циклогептадиен-1,3	248	3,87

Дополнительными эмпирическими признаками, облегчающими интерпретацию полос поглощения, служат смещение их максимумов в спектрах растворов при переходе к полярным растворителям и наличие тонкой колебательной структуры полос. Увеличение полярности растворителя может привести к увеличению частоты $n \rightarrow \pi^*$ – электронного перехода, то есть к коротковолновому сдвигу R-полосы. K-полосы и B-полосы ряда соединений (анилин, нитробензол и др.) в аналогичной ситуации смещаются в сторону меньших частот, то есть для них наблюдается длинноволновой сдвиг.

Проводя отнесение полос в спектрах, следует учитывать все наблюдаемые эффекты. Необходимо рассматривать интенсивности

полос и изменение интенсивностей, положения максимумов и изменение их положения, наличие тонкой структуры полос, ее появление или исчезновение и т.д. под влиянием различных факторов.

Электронные спектры комплексных соединений. Кванты энергии, возбуждающие электронные переходы у многих комплексных соединений соответствуют видимой области спектра. Такие комплексы являются окрашенными.

Появление электронных спектров у комплексных соединений может быть обусловлено следующими причинами:

- при комплексообразовании под влиянием поля лигандов снимается вырождение d - или f -орбиталей комплексообразователя и происходит их расщепление на несколько энергетически неравноценных подуровней. В итоге, электроны в комплексе приобретают возможность, поглотив квант излучения, перейти с энергетически более низкого подуровня на более высокий подуровень. Например, $d' - d''$ – электронные переходы характерны для аммино- и аква- комплексов ионов d -элементов, $f' - f''$ - переходы наблюдаются в соединениях лантаноидов. Этим переходам чаще соответствуют неинтенсивные полосы поглощения в видимой области спектра. При описании таких переходов используются энергетические диаграммы атомов;

- лиганды, имеющие заполненные π -орбитали, могут передавать валентные электроны на вакантные орбитали иона металла. Такие комплексы называются *комплексами с переносом заряда* (КПЗ). В их спектрах содержатся интенсивные полосы поглощения. К комплексам с переносом заряда относится, например, роданид железа;

- лиганды, имеющие незанятые π -орбитали с высокой π -акцепторной способностью, могут принимать на эти орбитали свободные d - или f -электроны ионов металла. Образуются комплексы с донорной связью металл – лиганд. Такие комплексы имеют в спектрах интенсивные полосы поглощения. Подобные комплексы образуют, например, 2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин с переходными и редкоземельными элементами.

Для объяснения образования и свойств комплексных соединений привлекают методы валентных связей (МВС), кристаллического поля (МКП) и молекулярных орбиталей (ММО). В отличие от двух последних МВС не объясняет спектральных свойств комплексных соединений.

Метод кристаллического поля применим к любым системам геометрически правильно расположенных электрически взаимодействующих частиц, например, к отдельному комплексу.

Теория метода основана на предположении, что между комплексообразователем и лигандами осуществляется только электростатическое взаимодействие. В отличие от классических электростатических представлений в МКП учитывается влияние электростатического поля лигандов на энергетическое поле электронов комплексообразователя.

Например, все пять валентных d -орбиталей, выступающего в качестве комплексообразователя d -элемента, по-разному располагаются в пространстве. В свободном атоме или ионе орбитали одного и того же уровня вырождены, то есть они имеют одинаковую энергию. В сферически симметричном поле (гипотетический случай) энергия электронов повышается, но вырождение не снимается. В несимметричном электрическом поле, создаваемом лигандами, например, в октаэдрическом, тетраэдрическом или ином лигандном окружении вырождение снимается, d -уровни характеризуются различной энергией. Энергетическая разность уровней называется *энергией расщепления*. Наблюдаемая картина расщепления энергетических уровней приведена на рисунке 15.

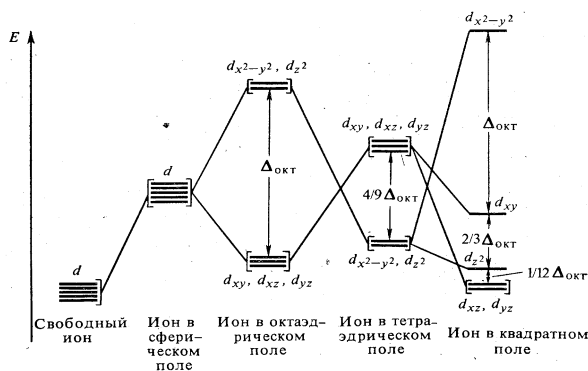
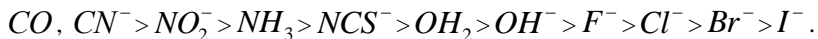


Рис. 15. Расщепление d -уровня кристаллическим полем различной симметрии

Энергия расщепления зависит от конфигурации комплекса, которая, в свою очередь, определяется природой комплексообразователя, природой лигандов, средой, в которой образуется данный комплекс. При одинаковых комплексообразователе и конфигурации комплексов значение энергии расщепления тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности

вызывать расщепление d -уровня лиганды располагаются в ряд, который называется спектрохимическим



Энергия расщепления в однотипных комплексных соединениях возрастает с увеличением степени окисления d -элемента (с увеличением заряда иона) и при переходе в подгруппах d -элементов от 4-го к 5-му и, особенно, к 6-му периодам.

Распределение электронов по орбиталям зависит от соотношения величины энергии расщепления и энергии отталкивания электронов друг от друга. В случае слабого лигандного поля энергия межэлектронного отталкивания больше энергии расщепления и все пять d -орбиталей последовательно заполняются сначала по одному, а затем по второму электрону. Образуются высокоспиновые комплексные соединения. В сильных лигандных полях энергия расщепления превышает энергию межэлектронного отталкивания. Сначала полностью заполняются орбитали с меньшей энергией, а затем с большей. Образуются низкоспиновые комплексные соединения. На рисунке 16 показано распределение электронов по d -орбиталям во фторидном и в аммиачном комплексах кобальта ($3+$).

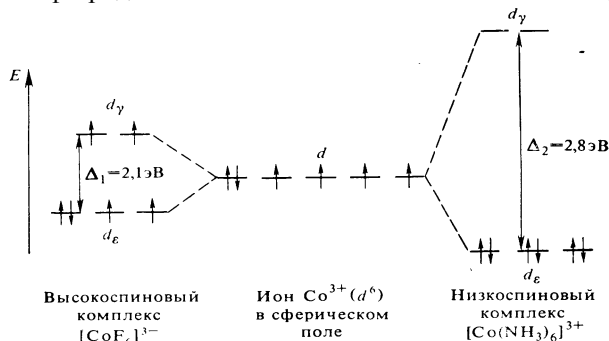


Рис. 16. Распределение d -электронов иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Наиболее общей теорией, объясняющей образование и свойства соединений, в том числе и комплексных, является метод молекулярных орбиталей (ММО). В отличие от МКП, который рассматривает лиганды как неизменные частицы и учитывает лишь их воздействие на комплексообразователь, ММО рассматривает структуру комплексообразователя и лигандов как единое целое.

Согласно ММО, s -, p - и d - орбитали комплексообразователя, перекрываясь с орбиталями лигандов, образуют связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали σ -типа (σ_s^{cb} , $\sigma_s^{разр}$, σ_x^{cb} , σ_y^{cb} , σ_z^{cb} , $\sigma_x^{разр}$, $\sigma_y^{разр}$, $\sigma_z^{разр}$, $\sigma_{x^2-y^2}^{cb}$ и $\sigma_{z^2}^{cb}$). d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} - Орбитали не всегда комбинируют с орбиталями лигандов, как, например, при образовании октаэдрических комплексных соединений без π - связывания. В этих случаях они играют роль одноцентровых несвязывающих орбиталей, локализованных на комплексообразователе, их обозначают π_{xy} -, π_{xz} - и π_{yz} - соответственно. Увеличение возможностей перекрывания орбиталей, исходя из условий симметрии, значительно усложняет диаграмму молекулярных уровней.

Относительное энергетическое расположение молекулярных орбиталей и распределение электронов на примере комплексов кобальта (3+) показано на рисунке 17.

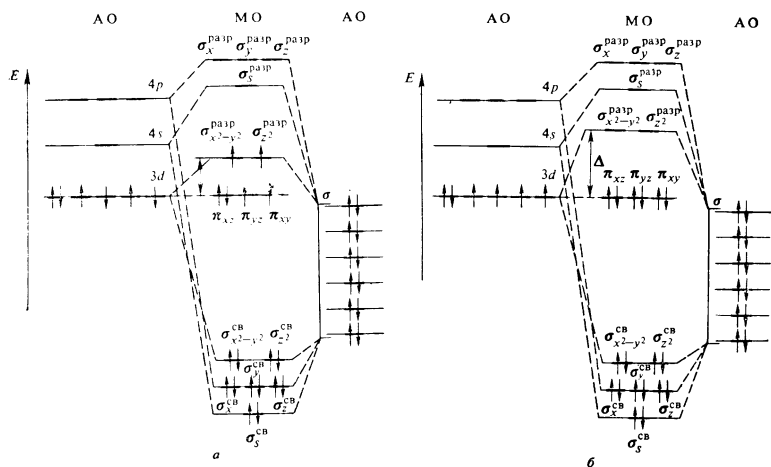


Рис. 17. Схема распределения валентных электронов по молекулярным орбиталям октаэдрического высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (а) и октаэдрического низкоспинового комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (б)

На схемах (рис. 15 – 17) стрелками обозначены электронные переходы и энергия расщепления (ΔE). Величина энергии расщепления в каждом конкретном случае определяет спектральные

свойства соединений. Как правило, *d*-элементы имеют достаточно широкие спектральные полосы (десятки и сотни нм) с молярными коэффициентами поглощения от долей единиц до нескольких десятков единиц.

В этом же спектральном диапазоне поглощают соединения *f*-элементов. За поглощение энергии соединениями лантаноидов ответственны *4f*-электроны, защищенные $5s^25p^6$ – электронной оболочкой. Это обуславливает особенности их электронных спектров. В отличие от спектров соединений переходных элементов, в спектрах соединений лантаноидов наблюдаются узкие полосы с коэффициентами поглощения, равными долям единицы. Электронные спектры актиноидов своим возникновением обязаны переходам электронов внутри $5f6s6p$ – электронной оболочки. В отличие от спектров лантаноидов, в спектрах актиноидов наблюдается уширение спектральных полос.

Для описания электронных спектров соединений *f*- и ряда соединений *d*-элементов, а также спектров функциональных материалов, содержащих в качестве активаторов элементы этих семейств, используют энергетические диаграммы атомов. Распространение такого подхода для объяснения электронных спектров соединений *f*-элементов оказывается возможным вследствие малой чувствительности их электронных переходов к различным внешним воздействиям, будь то действие внешних электромагнитных полей или полей, создаваемых координационным окружением ионов в их соединениях.

Применение энергетических диаграмм атомов для описания электронных спектров соединений *4f*-элементов. Характеристика атомных спектров базируется на принципах формирования сложных электронных конфигураций, к которым и относятся электронные системы атомов *f*- и *d*-элементов.

Под электронной конфигурацией понимают характеристику нормального или ионизированного атома с помощью набора квантовых чисел для всех его *k* электронов

$$n_1 \ell_1; n_2 \ell_2; n_3 \ell_3; \dots; n_k \ell_k$$

где *k* – число электронов данного атома. Для нейтрального атома *k* равно порядковому номеру элемента (*z*), а для *p*-кратно ионизированного атома $k = z - p$;

n_i – главное квантовое число *i* – го электрона. Оно принимает значения 1; 2; 3; ...; +∞ и определяет энергию электрона;

ℓ_i – орбитальное квантовое число. Орбитальное квантовое число характеризует форму орбитали. Оно принимает значения 0; 1; 2; ...; (*n*–

1). Орбитальное квантовое число обычно обозначают строчными буквами латинского алфавита:

ℓ	0	1	2	3	4	5
обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

n	ℓ	обозначение
1	0	<i>1s</i>
2	0;1	<i>2s2p</i>
3	0;1;2	<i>3s3p3d</i>
4	0;1;2;3	<i>4s4p4d4f</i>

Число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 . Емкость энергетического уровня равна $2n^2$.

Число орбиталей с заданным значением ℓ определяется магнитным квантовым числом m_ℓ . Магнитное квантовое число (m_ℓ) характеризует пространственное расположение орбиталей. Оно принимает значения: 0; ± 1 ; ± 2 ; ...; $\pm \ell$. Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и указывает на число орбиталей с данным значением ℓ . Оно равно $(2\ell + 1)$.

ℓ	m_ℓ	число орбиталей	состояние	число электронов
0	0	1	<i>s</i>	2
1	-1;0;+1	3	<i>p</i>	6
2	-2;-1;0;+1;+2	5	<i>d</i>	10
3	-3;-2;-1;0;1;2;3	7	<i>f</i>	14

s – *спиновое квантовое число*. Упрощенно оно характеризует вращение электрона вокруг своей оси. Спиновое квантовое число принимает значения $-1/2$ и $+1/2$.

Каждой полностью заполненной электронной оболочке, для которой значения n и ℓ заданы, а число электронов $k = 2(2\ell + 1)$, соответствует одно определенное энергетическое состояние. Следовательно, для атома, все электроны которого образуют только полностью заполненные электронные оболочки, характерно лишь одно определенное состояние – электронной конфигурации такого атома соответствует лишь один уровень энергии. При наличии в атоме частично заполненных электронных оболочек, электронной

конфигурации будет соответствовать несколько состояний. Для свободного атома число возможных значений энергии существенно меньше числа этих состояний, так как многие из них являются вырожденными. У атомов, помещенных во внешнее электромагнитное поле, вырождение снимается. Энергетические уровни расщепляются. Образуются группы новых близко расположенных энергетических уровней. Энергетические изменения под действием электромагнитного поля объясняются различием в расположении электронных облаков друг относительно друга, а, следовательно, возможными различными углами поворота каждого из них в наведенном поле.

Таким образом, для полного задания схемы энергетических уровней, возникающих при некоторой электронной конфигурации, наряду с квантовыми числами n и ℓ , необходимо знать квантовые числа отдельных уровней. В совокупности они дают физическую характеристику соответствующих состояний атома в целом и расположения уровней энергии, а точнее позволяют оценить разности энергий различных состояний (ΔE).

При определении схемы уровней многоэлектронной системы (атома) находят возможные значения полного орбитального квантового числа L и полного спинового квантового числа S . Например, для двух электронов полные квантовые числа L и S , соответственно, равны векторным суммам проекций частных квантовых чисел: $\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$ и $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$. Так, при $s_1 = s_2 = 1/2$, S принимает значения 0 и 1. Состояние $S = 1$ соответствует параллельной ориентации спинов. Их величины векторно складываются. $S = 0$, соответствует антипараллельной ориентации спинов. Их величины векторно вычитаются, компенсируются.

Число возможных ориентаций вектора S по отношению к другому вектору или к внешнему полю, равно $\chi = |2S + 1|$. Это число называется *мультиплетностью*. В случае $S = 0$, имеем $\chi = 1$. Такие уровни называются *синглетными*. При $S = 1/2$, мультиплетность принимает значение $\chi = 2$, соответствующие уровни энергии являются *дублетными*. При $S = 1$, мультиплетность принимает значение $\chi = 3$, соответственно, уровни являются *триплетными*.

Значение мультиплетности и названия соответствующих уровней с различными значениями S приведены в таблице 3.

Для двухэлектронной системы при векторном сложении частных орбитальных моментов количества движения получают следующие значения полного орбитального квантового числа

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2; \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 - 1; \dots; |\vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_2|,$$

всего $(2\ell_2 + 1)$ значений при $\ell_1 \geq \ell_2$ и $(2\ell_1 + 1)$ значений при $\ell_1 \leq \ell_2$.

Табл. 3. Мультиплетности уровней при различном значении полного спинового квантового числа

S	0	1/2	1	3/2	2	5/2
мультиплетность, χ	1	2	3	4	5	6
название	синглет	дублет	триплет	квартет	квинтет	секстет

Значения L , так же как и ℓ , обозначаются буквами латинского алфавита, но только заглавными, например:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
символ	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

Уровни с заданным значением L , но различной мультиплетностью могут быть синглетными, дублетными, триплетными и т.д.

Точную характеристику каждого уровня свободного атома дает квантовое число J , определяющее величину полного момента количества движения.

Совокупность уровней с заданными значениями L и S , но различными значениями J называется **ТЕРМОМ**. Термы с различными значениями L также обозначаются заглавными буквами латинского алфавита. Полное спиновое квантовое число (S) определяет мультиплетность терма с заданным значением L , а именно максимальное число уровней с различными значениями J . Это число равно $|2S + 1|$ при $L \geq S$, при $L < S$ число уровней будет меньше, $|2L + 1|$. Значение мультиплетности обозначается индексом слева вверху от символа, показывающего значение L . Значение J отдельных уровней – индексом справа внизу. Например, 3F_2 , 3F_3 и 3F_4 отдельные уровни триплетного терма с $L = 3$, имеющие J , равные 2, 3 и 4, соответственно.

Значения J , при заданных значениях L и S , то есть значения J для отдельных уровней мультиплетного терма $^{[2S+1]}L$, получают, складывая L и S . Например, при $S = 0$ и $J = L$ терм является синглетным. Имеем (уровень = терм):

$J=L$	0	1	2	3	4	5	6
уровень	1S_0	1P_1	1D_2	1F_3	1G_4	1H_5	1I_6

При $S = 1$ и $J = L + 1$, $L, L - 1$ получается триплетный терм, состоящий из трех уровней, за исключением случая $L = 1$, когда $J = S$ и имеется лишь один уровень:

L	0	1	2	3	4	5	6
J	1	0	1	2	3	4	5
		1	2	3	4	5	6
		2	3	4	5	6	7
уровни триплетного терма	3S_1	3P_0	3D_1	3F_2	3G_3	3H_4	3I_5
		3P_1	3D_2	3F_3	3G_4	3H_5	3I_6
		3P_2	3D_3	3F_4	3G_5	3H_6	3I_7

Зависимость энергии от S и L , а, следовательно, и распределение термов по энергии является результатом электростатических взаимодействий электронов. Энергетическое расположение мультиплетных термов в зависимости от значений S и L происходит в соответствии со следующими правилами.

1. Положение термов определяется, прежде всего, значением спина S , точнее - мультиплетностью $\chi = 2S + 1$. Термы, как правило, лежат тем глубже, чем больше S , то есть, чем больше мультиплетность.
2. При заданном значении S , положение термов зависит от L . Термы с большими значениями L имеют тенденцию лежать глубже термов с меньшими значениями L .

Для случая двухэлектронных конфигураций, в соответствии с этими правилами, триплетные термы лежат глубже синглетных, а из триплетных термов глубже лежат уровни с наибольшими значениями L . Например, для конфигурации $2p4p$ углерода порядок термов, начиная с самых глубоких, следующий:

$$^3D, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P, ^1S.$$

Наборы термов для конфигураций, состоящих более чем из двух электронов, можно определить из набора термов для двухэлектронных конфигураций, последовательно добавляя электроны – сначала третий, затем четвертый и т.д.

Переходы электронов между различными уровнями энергии обуславливают появление спектральных сигналов. Их обозначают так же, как и в предыдущих случаях, характеризуя начальное и конечное состояние системы. Например, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ – поглощательный электронный переход неодима (III) или $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ – излучательные электронные переходы европия (III). Такая классификация состояний элементарных систем и соответствующих электронных переходов широко применяется при описании молекулярных спектров, особенно спектров соединений лантаноидов.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Характеристика переходов молекул между энергетическими состояниями. Понятие вибронных переходов. Принцип Франка-Кондона.
2. Примеры классификации электронных переходов. Разрешенные и запрещенные переходы. Снятие запретов на электронные переходы.
3. Особенности поглощения электромагнитного излучения органическими и неорганическими соединениями.
4. Происхождение спектров органических соединений с точки зрения метода молекулярных орбиталей (ММО).
5. Электронные спектры органических соединений различных классов. Хромофорные и ауксохромные группировки.
6. Влияние сопряжения и наличия пары несвязывающих валентных электронов на положение сигналов в спектрах.
7. Электронные спектры неорганических соединений.
8. Электронные спектры комплексных соединений.
9. Особенности электронных спектров соединений f-элементов.
10. Объяснение спектральных свойств координационных соединений с точки зрения теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей.
11. Привлечение атомных диаграмм для объяснения электронных спектров ряда молекулярных систем.

Глава 3. Влияние межмолекулярного взаимодействия на спектральные свойства соединений

Спектральные свойства химических соединений подвержены влиянию различных факторов. В силу внутренних или внешних причин (внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействия, влияние температуры, магнитных и электрических полей и т.д.) положение спектральных сигналов, их контур и интенсивность изменяются (рис. 18). Среди многих факторов первостепенная роль принадлежит межмолекулярному взаимодействию, а с учетом того, что исследования проводятся в растворах – взаимодействию растворенного вещества с растворителем.



Рис. 18. Сольватохромные эффекты

Влияние растворителей на спектральные свойства растворенных веществ весьма значительно. Растворитель не только формирует среду, в которой распределено растворенное вещество, но и участвует в образовании множества межмолекулярных связей. Следствием этого является изменение спектральных свойств соединений в растворах. Замена одного

растворителя другим приводит к изменению спектральных свойств соединений. Вызванное изменением свойств среды изменение положения и интенсивности спектральных сигналов называется *сольватохромией*. Эффекты, обусловленные влиянием растворителя, получили название *сольватохромных эффектов*. К ним относятся:

- *батохромный сдвиг* – смещение полосы поглощения и ее максимума в длинноволновую область (красный сдвиг);
- *гипсохромный сдвиг* – смещение полосы поглощения и ее максимума в коротковолновую область (синий сдвиг);
- *гиперхромный эффект* – увеличение интенсивности полосы поглощения;
- *гипохромный эффект* – уменьшение интенсивности полосы поглощения.

Появление сольватохромных эффектов обусловлено изменением энергии уровней в результате взаимодействия частиц растворенного

вещества с молекулами растворителя. Степень влияние растворителей на спектральные свойства соединений зависит от дипольного момента молекул, донорных и акцепторных свойств и т.д.

Растворители. Классификация растворителей. Все вещества, находящиеся в данных условиях в жидком агрегатном состоянии, являются потенциальными растворителями. Их перечень следует ограничить веществами, для которых жидкое состояние свойственно при естественных температурах окружающей среды. Особое место в ряду растворителей в силу уникальности свойств занимает вода.

Наиболее важными физическими свойствами, характеризующими растворители и определяющими возможность их применения в спектроскопии, являются температуры плавления и кипения, плотность, вязкость, теплота испарения, показатель преломления, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость. Первые два показателя определяют температурный интервал, ограничивающий возможность использования данного растворителя. Плотность и вязкость определяют подвижность частиц в растворе, а, следовательно, влияют на реакционную способность. Большая величина теплоты испарения указывает на сильную ассоциацию молекул растворителя. Показатель преломления характеризует способность молекулы поляризоваться под влиянием электромагнитного излучения. Дипольный момент определяет электростатическое взаимодействие между растворителем и растворенными веществами.

В соответствии с особенностями химических связей выделяют три большие группы растворителей:

- *молекулярные жидкости* – это органические и неорганические вещества молекулярного строения, которые содержат только ковалентные связи и находятся в жидком состоянии в довольно широком интервале температур, включая комнатную температуру;
- *ионные жидкости* – вещества, образованные посредством ионных связей, например, расплавы солей;
- *атомные жидкости* – вещества, образованные посредством металлической связи, например, металлы с низкими температурами плавления, такие как жидкий натрий, жидкая ртуть и т.п.

Для спектральных исследований, по очевидным причинам, наибольший интерес в качестве растворителей представляют вещества, входящие в первую из приведенных групп. Эта группа, кроме воды, включает многие органические и ряд неорганических веществ. Растворители этой группы классифицируются в зависимости от большого числа факторов – химического строения, физических свойств,

кисотно-основных свойств, по их склонности к участию в специфических и неспецифических взаимодействиях и т.д.

Одна из классификаций предполагает деление растворителей на группы в зависимости от принадлежности к тому или иному классу соединений, например, углеводородные растворители, спирты, кетоны и т.д. В соответствии с характером распределения электронной плотности в молекулах растворителей, их подразделяют на полярные и неполярные растворители. В зависимости от наличия или отсутствия в составе молекулы растворителя активного протона - на протонные, содержащие в своем составе активные протоны и апротонные – растворители, не содержащие протонов.

В соответствии с протолитической теорией кислот и оснований Бренстеда – Лоури, растворители подразделяются на следующие группы в зависимости от их отношения к протону:

- протогенные – растворители с сильно выраженными кислотными свойствами, например, серная кислота, хлорная кислота и другие;
- протофильные – растворители с сильно выраженными основными свойствами, например, пиридин, этилендиамин и другие;
- амфипротные – растворители, проявляющие как протогенные (кислотные), так и протофильные (основные) свойства, например, вода, спирты и другие;
- апротонные – растворители, не участвующие в кислотно-основном равновесии, например, сероуглерод, четыреххлористый углерод, бензол и т.д.

Большинство взаимодействий растворенных веществ с растворителем можно рассматривать как реакцию кислоты и основания Льюиса. В соответствии с электронной теорией Льюиса, растворители подразделяются на доноры электронной пары, акцепторы электронной пары и на вещества, не обладающие донорно-акцепторной способностью.

К растворам также может быть применена теория жестких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО). В данном случае ее можно выразить следующим правилом: жесткие вещества должны растворяться в жестких растворителях, а мягкие – в мягких растворителях.

Взаимодействие в системе «растворенное вещество – растворитель». Процесс взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием вокруг каждой находящейся в растворе молекулы, иона или другой частицы оболочки из более или менее прочно связанных молекул растворителя называется *сольватацией*. Более строго сольватация может быть определена как «совокупность энергетических и структурных

изменений, происходящих в системе в процессе перехода при заданных условиях атомно-молекулярных частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) в жидкую фазу растворителя, приводящих к образованию раствора определенной химической структуры и заданного состава (исключения составляют изменения, сопровождающиеся разрывом химических связей в самих атомно-молекулярных объектах и молекулах растворителя)». Для водных растворов этот процесс называется *гидратацией*.

Движущей силой сольватации является межмолекулярное взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Процесс сольватации характеризуется энергией. Ее называют энергией сольватации ($\Delta G_{\text{сольв.}}$). Под энергией сольватации понимают изменение энергии Гиббса при переходе иона или молекулы из вакуума (или из газовой фазы) в растворитель. На практике достаточно часто определяют относительную величину энергии сольватации, равную изменению энергии Гиббса при переносе вещества из одного стандартного растворителя (воды) в иной растворитель.

Непосредственно растворение вещества требует преодоления сил взаимодействия между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя. Затраты энергии, сопровождающие эти процессы при растворении, компенсируются выигрышем энергии Гиббса при сольватации.

Энергия Гиббса процесса сольватации является мерой сольватирующей способности данного растворителя. Она обусловлена действием следующих факторов:

- энергией кавитации, связанной с образованием растворенной молекулой или ионом пустот в растворителе;
- ориентационной энергии, связанной с частичной ориентацией молекул полярного растворителя под влиянием сольватированной молекулы или иона;
- энергии изотропного взаимодействия, включающей энергию неспецифического межмолекулярного взаимодействия;
- энергии анизотропного взаимодействия, связанной со специфическим образованием водородных или донорно-акцепторных связей в строго локализованных центрах молекул растворенного вещества.

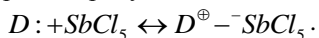
Сольватирующая способность данного конкретного растворителя определяется совокупностью его свойств. Сольватирующую способность связывают с основностью донорного атома, несущего неподеленную пару электронов, с поляризуемостью и

пространственной структурой молекулы в целом. Особенно склонны к сольватации катионов растворители, имеющие кислородный или азотный донорные атомы. Например, в диметилсульфоксиде и диметилформамиде отрицательный заряд локализован на кислородных атомах, катионы в этих растворителях находятся в сильно сольватированной форме. Напротив, неполярные или очень слабо полярные недиссоциирующие жидкости сольватируют слабо. Примерами слабосольватирующих растворителей могут служить CCl_4 , углеводороды. Они не являются сильными растворителями, так как их молекулы имеют малую полярность, малую диэлектрическую проницаемость и малую донорную способность. В них хорошо растворяются лишь другие неполярные вещества. Их главная ценность заключается в том, что они оказывают минимальное влияние на растворенные в них вещества и протекающие в них процессы.

При определении суммарного эффекта взаимодействия растворителя и растворенного вещества особое место занимают дипольный момент (μ), диэлектрическая проницаемость (ϵ), донорная (DN) и акцепторная (AN) способности. Значительная роль в этом процессе отводится полярности. Для характеристики полярности используется свыше 30 различных параметров. Критерием полярности молекул растворителей служит наличие или отсутствие у них постоянного дипольного момента. По его величине молекулы классифицируются на малополярные ($\mu < 3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), средние по полярности ($\mu = (3 - 6) \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и полярные ($\mu > 6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Наряду с понятием «*полярность молекулы*», существует понятие «*полярность растворителя*» или «*полярность среды*». Под полярностью растворителя понимают его способность стабилизировать в растворе ионные и дипольные частицы. Для количественной оценки полярности растворителей применяют диэлектрическую проницаемость или иной показатель, характеризующий электрические свойства среды в целом, а не отдельной, входящей в ее состав, молекулы. По шкале диэлектрической проницаемости малополярными считаются те растворители, у которых $\epsilon < 12$, среднеполярными – $\epsilon = 12 \div 50$, полярными – $\epsilon > 50$.

Для оценки донорно-акцепторной способности растворителей Гутман предложил использовать донорные и акцепторные числа. *Донорное число* (DN , шкала основности или нуклеофильности) – это эмпирический показатель, являющийся мерой нуклеофильных свойств растворителей, характеризующий способность данного растворителя

отдавать пару электронов в процессе взаимодействия. В соответствии с выбранными стандартами, донорное число отражает приведенный ниже процесс, проходящий при 25 °С в 1,2-дихлорэтано с образованием эквимольного продукта



Донорное число равно изменению энтальпии приведенного процесса, $DN_{SbCl_5} = -\Delta H_{D-SbCl_5}$, выраженной в ккал/моль. Донорное число характеризует общую величину взаимодействия молекулы растворителя с акцепторной молекулой. Оно включает вклады от диполь-дипольного и диполь-ионного взаимодействий, а также вклад эффекта связи. В донорных числах отражены также и пространственные свойства растворителей. Чем больше донорное число, тем сильнее взаимодействие между конкретным растворителем и акцептором электронов. Наряду с донорными числами, на практике также применяют нормированные донорные показатели (DN^N). Такие показатели предложил использовать Маркус. Нормированный донорный показатель - это безразмерная характеристика растворителя, которая определяется как $DN^N = DN/38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Шкала DN^N укладывается от 0, для недонорного растворителя 1,2-дихлорэтана ($DN = DN^N = 0$) до единицы, для эффективного донорного растворителя гексаметилфосфотриамида ($DN = 38,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $DN^N = 1$).

Аналогичным эмпирическим параметром, характеризующим электрофильные свойства растворителей, является акцепторное число. *Акцепторное число* (AN) – это безразмерная величина, характеризующая акцепторные свойства данного растворителя по сравнению со свойствами стандартного вещества. На практике акцепторные числа определяют путем измерения химических сдвигов сигнала в спектре ЯМР - ^{31}P при электрофильной атаке растворителя-акцептора (A) на триэтилфосфиноксид. Неполарные растворители имеют акцепторные числа меньше 10, растворители средней полярности – от 10 до 20, а полярные растворители – больше 20 единиц.

Кроме указанных характеристик, для оценки полярности еще используются различные равновесные, кинетические и спектроскопические эмпирические параметры, которые отражают совокупность физико-химических свойств растворителей. Последние выведены из зависимости спектров поглощения от природы растворителей для стандартных веществ. Из спектроскопических эмпирических параметров отметим параметр полярности растворителей Z , предложенный Косовером для 1-этил-4-

метоксикарбонилпиридинийиодида, который рассчитывается по уравнению $E_T(\text{ккал/моль}) = c\tilde{\nu}N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu} = Z$, где Z – молярная энергия электронного перехода с межмолекулярным переносом заряда; c – скорость света; N_A – число Авогадро; $\tilde{\nu}$ – волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение.

Параметр полярности растворителей E_T , предложен Димротом и Райхардтом для N-феноксипиридинийбетаинового красителя. Используя этот краситель, полярность растворителей можно оценивать даже визуально, так как он имеет красный цвет в метаноле, фиолетовый в этаноле, зеленый в ацетоне и т.д. Так же для оценки полярности растворителей используют диэлектрический параметр $\beta \sim \mu^2/V$, где μ – дипольный момент, V – молярный объем.

Многие спектроскопические параметры известны для ограниченного числа растворителей. Например, параметр Z известен для 45, а β – для ~ 100 растворителей. Это сильно сужает возможную сферу их применения, в особенности, если принять во внимание различную растворимость в этих растворителях исследуемых веществ.

Наиболее универсальным параметром полярности растворителей считается нормализованный параметр E_T^N . Этот параметр известен для ~ 280 растворителей. Значение параметра E_T^N для конкретного растворителя рассчитывают по уравнению

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})},$$

где E_T – энергия электронного перехода бетаинового красителя в данном растворителе, в тетраметилсилане (ТМС) и в воде. Величина E_T^N изменяется в пределах от 0,000 для наименее полярного растворителя ТМС до 1,000 для наиболее полярного растворителя – воды. Если имеется спектр поглощения того или иного вещества, то можно определить величину E_T^N подходящего растворителя по зависимости: $\lambda_{\text{max}} = a - b \cdot E_T^N$. Данное уравнение имеет ряд достоинств:

- охватывает большинство изученных растворителей;
- позволяет оценить величину $\lambda_{\text{макс}}$ в неисследованном растворителе по величине E_T^N ;
- дает возможность оценить величину E_T^N для неисследованного растворителя по известной величине $\lambda_{\text{макс}}$;

- с его помощью можно определить величину сдвига длины волны максимума полосы поглощения для любого растворителя;
- оно позволяет подбором соответствующих растворителей избавиться или значительно уменьшить мешающее влияние присутствующих в смеси компонентов.

Влияние растворителей на спектральные свойства растворенных соединений. Рассматривая влияние растворителей на спектральные свойства соединений, необходимо принимать во внимание все виды происходящих в системе взаимодействий. Предполагая, что поглощающая частица может быть сложным образованием, состоящим из нескольких молекул, или комплексом, образующим единую систему ответственных за возникновение спектральных свойств энергетических состояний, эти взаимодействия можно отобразить в виде схемы приведенной на рис. 19.



Рис. 19. Схема взаимодействий в системе «поглощающая частица – среда – электромагнитная волна»: равновесие 1 определяет положение полос поглощения в спектре и их интенсивность; равновесия 2 и 3 – влияние среды (растворителя) на спектральные свойства соединения

Равновесие 1 было подробно рассмотрено в предыдущих разделах. Равновесие 2 отражает изменения, происходящие в среде при прохождении через нее электромагнитного излучения (световой волны) и изменения параметров самой волны. Электромагнитное излучение при прохождении через непроводящую среду изменяет скорость распространения и интенсивность. Величина изменения этих характеристик волны зависит от показателя преломления и коэффициента поглощения среды. В свою очередь, под действием падающего излучения вещество поляризуется. Способность среды поляризоваться характеризуется значениями ее диэлектрической проницаемости (ϵ) и магнитной восприимчивости (μ). Эти показатели определяют комплексный показатель преломления среды $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$.

В результате эффекта поляризации среднее значение электрического поля, создаваемого электромагнитной волной ($E_{\text{ср.}}$), отличается от величины эффективного поля ($E_{\text{эф.}}$), непосредственно действующего на поглощающую частицу. Величина эффективного поля определяется строением поглощающей частицы, свойствами

среды и средним полем электромагнитной волны. Отношение $E_{эфф.}/E_{ср.}$ характеризует изменение поля электромагнитной волны при прохождении через конденсированную среду и отражает степень ее взаимодействия со средой. В соответствии со степенью влияния электромагнитного излучения на спектральные характеристики, полосы подразделяются на три группы ($\varepsilon_{макс.}$ – молярный коэффициент поглощения, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{макс.}$ – волновое число в максимуме спектральной полосы, см^{-1}):

1. полосы, имеющие отношение $\frac{\varepsilon_{макс.}}{\tilde{\nu}_{макс.}} \ll 0,3$. Влияние среды

проявляется изменением интегральной интенсивности полос в спектрах до $\sim 20\%$;

2. полосы, имеющие отношение $0,3 < \frac{\varepsilon_{макс.}}{\tilde{\nu}_{макс.}} < 1,5$. Такие полосы

испытывают коротковолновое смещение, незначительное изменение интенсивности и контура;

3. полосы, имеющие отношение $\frac{\varepsilon_{макс.}}{\tilde{\nu}_{макс.}} > 1,5$. Полосы испытывают

существенное изменение положения, интенсивности и контура.

Из приведенной классификации следует, что в наибольшей степени влияние излучения отражается на характеристиках интенсивных спектральных полос. Поэтому, поправку на влияние эффективного поля электромагнитной волны особенно важно вводить при анализе интенсивных длинноволновых полос поглощения.

Третье равновесие (рис. 29) отражает влияние взаимодействия поглощающей частицы с совокупностью окружающих ее молекул. Межмолекулярное взаимодействие может сопровождаться перекрыванием электронных облаков молекул при образовании, например, водородных или донорно-акцепторных связей. При этом устанавливаются локальные короткодействующие направленные связи. Такой вид взаимодействия называется *специфическим*. Специфическое взаимодействие наблюдается не во всех конденсированных системах.

Более распространенным является образование межмолекулярных связей посредством действия электростатических (кулоновских) сил. Такие взаимодействия относятся к взаимодействиям физического типа. Каждая растворенная частица связана с окружающими ее молекулами среды силами Ван-дер-Ваальса. Эти взаимодействия обусловлены

коллективным влиянием окружающих молекул на растворенную частицу. Они характеризуются дальним порядком. Сила такого взаимодействия убывает с расстоянием. Этот вид взаимодействия называется *универсальным* или *неспецифическим*. Выделяют три вида универсальных взаимодействий:

- *ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие*. Такое взаимодействие происходит между полярными молекулами. Электрическое поле полярных молекул растворителя, окружающих диполь растворенного вещества, вызывает его ориентацию. Энергия диполя в поле действия межмолекулярных сил пропорциональна величине дипольного момента молекулы и величине диэлектрической проницаемости среды;

- *индукционное (диполь-поляризованное) взаимодействие*. Это взаимодействие наблюдается между полярными и неполярными молекулами. Полярные молекулы растворенного вещества индуцируют дипольные моменты у молекул неполярного растворителя. Энергия индукционного взаимодействия зависит от величины постоянного дипольного момента молекул растворенного вещества и поляризуемости молекул растворителя, выражаемой значением его показателя преломления;

- *дисперсионное взаимодействие*. Это взаимодействие возникающих по различным причинам мгновенных диполей. Оно наблюдается во всех системах независимо от других видов взаимодействия в растворе.

Переход частиц из парообразного состояния в раствор, сопровождающийся образованием межмолекулярных связей, приводит к изменению их энергетического состояния. Энергия частиц уменьшается. Уменьшение энергии обусловлено ее расходом на перемещение заряда. Этот эффект потери энергии называется *динамическим* или *поляризационным*, он присутствует всегда. Величина затрат энергии зависит от диэлектрической проницаемости среды. Кроме того, в каждом стационарном состоянии частица обладает определенными физическими характеристиками (геометрией, поляризуемостью, дипольным моментом). Энергия межмолекулярных взаимодействий, зависящая от этих характеристик, оказывается различной для каждого из состояний. Следовательно, энергия каждого из уровней, при переходе частиц из парообразного состояния в раствор уменьшается по-разному. Это приводит к изменению расстояния между уровнями, а, следовательно, к изменению частот энергетических переходов и положения соответствующих им

спектральных сигналов. Величину смещения максимума полосы в спектре приблизительно можно вычислить по уравнению

$$\Delta \nu_{\text{макс.}} = \nu_{\text{раствор}} - \nu_{\text{нар}} = C \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \cdot \frac{2n_D^2 + 1}{n_D^2 + 2} + P \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя;

n_D – показатель преломления растворителя;

C и P – константы, зависящие от свойств поглощающих молекул.

При сравнении спектров веществ, растворенных в полярном и неполярном растворителях с приблизительно равными показателями преломления, оказывается, что в полярном растворителе полоса поглощения смещается. Знак и величина смещения полосы зависят от константы (C , см^{-1}). Эта константа в свою очередь зависит от свойств поглощающей молекулы и может быть определена из выражения

$$C \cong \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{r^3} \cdot 5000,$$

где μ_g и μ_e – дипольные моменты молекулы в основном и в возбужденном состоянии, D;

r – радиус полости, занимаемой поглощающей молекулой в растворителе, Å.

Сравнивая спектры поглощения вещества в различных растворителях, можно оценить величину изменения дипольного момента молекулы при ее возбуждении. Перемещение и переориентация молекул, сопровождающие процесс установления равновесия в растворе, происходят за время, сравнимое с периодом их вращательного движения ($10^{-11} - 10^{-13}$ с). В то время как электронный переход происходит за $\sim 10^{-15}$ с. Следовательно, после поглощения кванта, частица, изменившая свои параметры, какое-то время находится в прежнем окружении молекул растворителя, обусловленном параметрами невозбужденной частицы. Состояние «поглощающая частица – растворитель» оказывается неравновесным за счет постоянно протекающего в определенном временном интервале перемещения и переориентации молекул растворителя. Неравновесное состояние, в котором оказывается частица после акта поглощения или испускания кванта энергии называется **франк-кондоновским состоянием**. На рисунке 20 приведена схема, иллюстрирующая изменение положения электронных уровней при межмолекулярном взаимодействии.

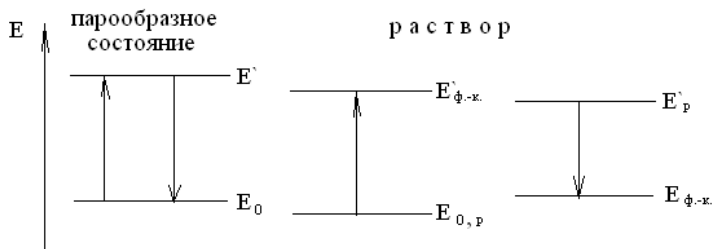


Рис. 20. Схема электронных уровней: E_0 и E^* - основное и возбужденное состояния вещества в парообразном состоянии; $E_{0,p}$, E_p^* и $E_{ф.-к.}^*$, $E_{ф.-к.}$ - равновесные и неравновесные (франк-кондоновские) состояния в растворе, соответственно

При поглощении энергии находящаяся в растворе частица переходит из основного в возбужденное неравновесное состояние. При испускании кванта энергии переход осуществляется из равновесного возбужденного состояния в неравновесное состояние. На положении полосы испускания будет сказываться соотношение между временем жизни молекулы в равновесном возбужденном состоянии и временем установления основного равновесного состояния.

Для качественной интерпретации обусловленных растворением сдвигов полос поглощения в УФ и видимом спектральном диапазонах необходимо учитывать следующие факторы:

- мгновенный переходный дипольный момент молекул растворенного вещества при поглощении ими излучения;
- изменение постоянного дипольного момента молекул растворенного вещества при переходе из основного состояния в возбужденное состояние;
- индуцированное растворителем изменение дипольного момента молекул растворенного вещества в основном состоянии;
- принцип Франка-Кондона.

Бейлис и Макрэ предложили различать в растворах четыре предельных случая внутримолекулярных электронных переходов:

1. *Раствор неполярного вещества в неполярном растворителе.* В этом случае сольватация молекул растворенного вещества осуществляется с участием только дисперсионных сил. Дисперсионные взаимодействия, имеющие место в любых растворах, индуцируют небольшой батохромный сдвиг. Величина этого сдвига является функцией показателя преломления растворителя,

интенсивности перехода и размера молекул растворенного вещества. Зависимость между величиной батохромного сдвига ($\Delta\tilde{\nu}$) и показателем преломления описывает функция $\Delta\tilde{\nu} \cong f(\frac{n^2-1}{2n^2+1})$. Для ароматических соединений, например, для бензола, фенантрена и др. и ряда полиметиновых красителей эта зависимость имеет линейный характер.

2. *Раствор неполярного вещества в полярном растворителе.* Молекулы растворенного вещества, не имеющие постоянного дипольного момента, слабо влияют на ориентацию молекул растворителя. Такое слабое взаимодействие приводит к возникновению небольшого батохромного сдвига, величина которого пропорциональна показателю преломления среды.

3. *Раствор полярного вещества в неполярном растворителе.* В данном случае сольватация обусловлена взаимодействиями вида «диполь – индуцированный диполь» и силами дисперсионного взаимодействия. Если при электронном переходе дипольный момент молекул растворенного вещества увеличивается, то возбужденное состояние Франка-Кондона сольватируется в большей степени за счет взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. В таких случаях следует ожидать батохромного сдвига полосы поглощения. Величина сдвига будет зависеть от показателя преломления растворителя и величины изменения дипольного момента молекул растворенного вещества в процессе электронного перехода. Если при электронном переходе дипольный момент молекул растворенного вещества уменьшается, то возбужденное состояние Франка-Кондона частично десольватируется. В результате наблюдается гипсохромный сдвиг, пропорциональный по величине тем же параметрам. Результирующий сдвиг, в зависимости от относительной величины индуцируемого поляризации батохромного сдвига и обусловленного десольватацией гипсохромного сдвига, может оказаться как батохромным, так и гипсохромным.

4. *Раствор полярного вещества в полярном растворителе.* В данном случае сольватация в основном состоянии обусловлена главным образом диполь-дипольным взаимодействием. Вокруг молекул полярного вещества формируется ячейка из ориентированных молекул растворителя, стабилизирующая их основное состояние. Если при электронном переходе дипольный момент молекул растворенного вещества увеличивается, то возбужденное состояние Франка-Кондона возникает в ячейке, построенной из уже частично ориентированных

полярных молекул растворителя. Большая по сравнению с основным состоянием стабилизация возбужденного состояния при увеличении полярности среды приведет к батохромному сдвигу. Величина батохромного сдвига будет зависеть от величины изменения дипольного момента молекул растворенного вещества при электронном переходе и силы взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя.

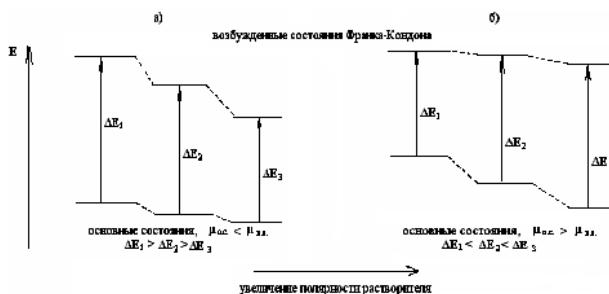


Рис. 21. Влияние полярных растворителей на энергию электронного перехода полярных соединений: а) дипольный момент молекул растворенного вещества в возбужденном состоянии больше, чем в основном состоянии; б) дипольный момент молекул растворенного вещества в возбужденном состоянии меньше, чем в основном состоянии

Если в процессе электронного перехода дипольный момент молекул растворенного вещества уменьшается, то в возбужденном состоянии Франка-Кондона молекулы находятся в напряженной ячейке растворителя. Ориентация молекул растворителя не позволяет эффективно стабилизировать возбужденное состояние. Отличия в энергиях возбужденных состояний Франка-Кондона в различных по полярности растворителях оказываются не значительными (рис. 21). В тоже время, величина уменьшения энергии основного состояния с увеличением полярности растворителей более существенна. В результате, это приводит к гипсохромному сдвигу полос при замене менее полярного растворителя более полярным растворителем. Налагающееся на гипсохромный сдвиг батохромное смещение спектрального сигнала, обусловленное поляризацией молекул, обычно по абсолютной величине меньше. Поэтому результирующий сдвиг будет гипсохромным.

Кроме прочего, необходимо учитывать не только изменение постоянного дипольного момента молекул растворенного вещества, но и изменение индуцированного растворителем дипольного момента растворенного вещества в основном состоянии.

Помимо качественного описания поведения спектральных полос в различных растворителях существует ряд моделей, устанавливающих количественную связь величины смещения полос поглощения с характеристиками растворителей, например, модели Макрэ-Бейлисса, Липтея, Дене и другие.

Более подробные данные по влиянию растворителей на спектральные полосы приведены в работах, представленных в списке литературных источников. Интерпретация влияния растворителей на интенсивность полос поглощения и испускания в электронных спектрах даже на качественном уровне является более трудной задачей.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Влияние природы и агрегатного состояния веществ, растворителя, температуры на спектральные сигналы.
2. Общая характеристика взаимодействия в системе «электромагнитная волна – растворитель – растворенное вещество».
3. Взаимодействие в системе «электромагнитная волна – поглощающая частица».
4. Взаимодействие в системе «электромагнитная волна – среда».
5. Показатель преломления и коэффициент поглощения среды.
6. Классификация растворителей и основные характеристики растворителей. Вода. Особые свойства воды.
7. Межмолекулярное взаимодействие в системе «растворенное вещество – растворитель». Специфические и неспецифические взаимодействия. Сольватация.
8. Сольватохромия, сольватохромные эффекты.
9. Изменение положения спектральных сигналов при изменении полярности растворителей.
10. Взаимодействие в системе «неполярный растворитель – неполярное растворенное вещество».
11. Взаимодействие в системе «неполярный растворитель – полярное растворенное вещество».
12. Взаимодействие в системе «полярный растворитель – неполярное растворенное вещество».
13. Взаимодействие в системе «полярный растворитель – полярное растворенное вещество».

Глава 4. Спектрофотометрия. Законы спектрофотометрии

Спектрофотометрия – методот молекулярной абсорбционной электронной спектроскопии. Спектрофотометрические исследования основаны на использовании **законов светопоглощения**. Наиболее важными из них являются законы Бугера – Ламберта – Бера и аддитивности оптических плотностей.

Закон Бугера – Ламберта – Бера называют основным законом светопоглощения. Первоначально он был установлен Бугером (1729 г.), спустя почти 30 лет подтвержден Ламбертом. Бер (1852 г.) применил этот закон к растворам. Основной закон светопоглощения имеет следующую формулировку:

- *относительное количество поглощенного однородной пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю потока падающего монохроматического излучения.*

Математически закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости

$$I = I_0 \cdot e^{-\kappa \ell},$$

где I_0 – интенсивность падающего на пропускающую однородную среду излучения; I – интенсивность прошедшего через пропускающую однородную среду излучения; ℓ – толщина пропускающей излучение среды; κ – коэффициент пропорциональности.

Графически зависимость интенсивности потока излучения, прошедшего через слой поглощающего вещества, от толщины слоя можно представить в виде экспоненты, приведенной на рисунке 22.

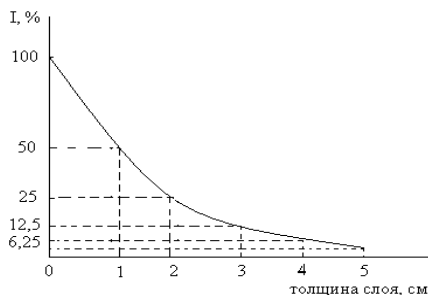


Рис. 22. Графическое выражение закона Бугера

Преобразовав математическое выражение закона к десятичному логарифму и, приняв $k = 2,303k'$, получим запись $I = I_0 \cdot 10^{-k\ell}$, где k – коэффициент пропорциональности. Его называют *коэффициентом поглощения*.

Отношение интенсивности потока монохроматического излучения, прошедшего через однородную пропускающую среду, к интенсивности первоначального потока называется **прозрачностью**, или **пропусканием**, и обозначается буквой T

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-k\ell}.$$

Пропускание является безразмерной величиной, чаще его выражают в процентах от величины первоначального потока излучения. Величина T , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется *коэффициентом пропускания*.

Логарифм отношения интенсивности падающего на однородную поглощающую среду потока монохроматического излучения к интенсивности прошедшего через нее потока излучения называется **поглощением** (A) или **оптической плотностью** (A , D)

$$A = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Пропускание и поглощение среды связаны соотношением

$$A = -\lg T.$$

Из закона светопоглощения вытекает следующее утверждение:

- *поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит этот поток.*

Если концентрация поглощающего вещества выражена в *моль/л*, а толщина поглощающего слоя в *см*, то $k = \varepsilon c$, где ε – коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент называется **молярным коэффициентом светопоглощения**. Математическое выражение закона Бугера – Ламберта – Бера принимает вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \ell c}.$$

Общепринятая форма записи этого закона следующая

$$A = \varepsilon \ell c,$$

где A – оптическая плотность, ε – молярный коэффициент светопоглощения, *моль⁻¹·л·см⁻¹*; ℓ – толщина поглощающего слоя, *см*; c – концентрация поглощающего вещества, *моль/л*.

Молярный коэффициент светопоглощения – это оптическая плотность однородной пропускающей среды толщиной 1 см,

содержащей поглощающее вещество в концентрации 1 моль/л. Молярный коэффициент светопоглощения выражается в единицах $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Величина молярного коэффициента светопоглощения не зависит от концентрации поглощающих частиц и толщины поглощающего слоя, но изменяется при изменении длины волны электромагнитного излучения и температуры. Значение молярного коэффициента светопоглощения характеризует:

- соблюдение закона поглощения в определенном интервале концентраций (закон соблюдается при постоянстве молярного коэффициента поглощения);
- чувствительность фотометрической реакции.

По результатам исследования молярного коэффициента поглощения в растворах различной концентрации можно делать выводы о состоянии поглощающего вещества в данном концентрационном интервале. Непостоянство молярного коэффициента поглощения является доказательством того, что поглощающее вещество претерпевает какие-либо изменения при изменении его концентрации в растворе. Такой подход положен в основу спектрофотометрических методов изучения поглощающих веществ и равновесий с их участием в растворах.

Непосредственное экспериментальное определение молярного коэффициента светопоглощения большинства веществ невозможно, так как оптические плотности 1 М растворов обычно намного превышают те их значения, которые доступны измерению. Наиболее просто получить значения молярных коэффициентов светопоглощения, рассчитав их по уравнению $\varepsilon = \frac{A}{c \cdot \ell}$, где A –

оптическая плотность раствора с концентрацией поглощающего вещества много меньше, чем 1 моль/л, c – концентрация поглощающего вещества, моль/л, ℓ – толщина поглощающего слоя, см.

Однако такой расчет дает представление о величине кажущегося молярного коэффициента светопоглощения. Для нахождения его истинного значения необходимо соблюдение ряда условий, а именно:

- падающее на образец излучение должно быть строго монохроматичным;
- при данной длине волны должны поглощать частицы только одного вида;
- концентрация поглощающих частиц должна быть достоверно установлена;

- поглощающие частицы не должны взаимодействовать с другими компонентами раствора, в том числе и с растворителем;
- ионная сила раствора не должна влиять на поглощение частиц.

Выполнение каждого из приведенных условий труднодостижимо. Близкие по величине к истинным значениям молярные коэффициенты светопоглощения могут быть получены при исследовании устойчивых комплексных соединений ($\lg K_{\text{уст.}} > 15$). При этом растворы должны быть приготовлены по точной навеске исследуемого соединения в неполярном растворителе при ничтожно малой степени диссоциации комплекса. Область поглощения таких комплексов не должна перекрываться с областью поглощения лигандов. Идеальное соблюдение закона светопоглощения возможно только при отсутствии любого взаимодействия между поглощающими частицами в растворе, то есть при ионной силе раствора равной нулю и при отсутствии каких-либо побочных химических процессов.

Существует несколько методов расчета молярных коэффициентов светопоглощения, значения которых близки к истинным значениям или их принимают за истинные значения. Например, для этих целей могут быть применены методы Н.П. Комаря, Юнгпен-Тонга и Кинга, Цилена и Конника и другие.

Закон Бугера – Ламберта – Бера является **универсальным законом**, так как при его выводе не оговаривается природа излучения и природа поглощающих частиц. Однако он выполняется в ограниченном концентрационном интервале. За пределами этого концентрационного интервала

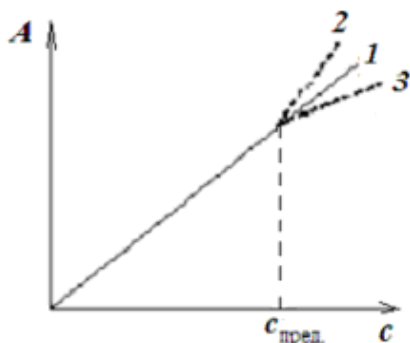


Рис. 23. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации

линейная зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего вещества и толщины поглощающего слоя нарушается. Наблюдаются положительные (зависимость 2) или отрицательные (зависимость 3) отклонения от закона поглощения (зависимость 1), рис. 23. Нарушения закона бывают истинными или кажущимися. Они обусловлены физическими и химическими причинами. Их объясняют

недостаточной монохроматичностью излучения, оптической

неоднородностью среды, а также изменением состояния исследуемого вещества в растворе.

Физические причины отклонения от основного закона светопоглощения:

а) *Немонохроматичность излучения.* При выводе закона светопоглощения было сделано предположение о строгой монохроматичности источника излучения. В реальном спектре испускания любого источника всегда присутствуют фотоны различных длин волн. Это обстоятельство приводит к нарушению линейной зависимости $A = f(c)$ в сторону отрицательных отклонений.

Рассмотрим это на следующем примере. Пусть в спектре источника имеются фотоны двух длин волн λ_1 и λ_2 . Интенсивности излучения и молярные коэффициенты светопоглощения вещества при этих длинах волн соответственно равны I_{01} , I_{02} и ε_1 , ε_2 . Следовательно, интенсивности падающего и прошедшего излучения будут равны

$$I_0 = I_{0,1} + I_{0,2} \text{ и } I = I_1 + I_2 = I_{0,1} \cdot 10^{-\varepsilon_1 c \ell} + I_{0,2} \cdot 10^{-\varepsilon_2 c \ell}.$$

Величина оптической плотности может быть вычислена из выражения

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{01} + I_{02}}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 c \ell} + I_{02} \cdot 10^{-\varepsilon_2 c \ell}}.$$

Зависимость A от c , определенная из этого выражения, является нелинейной при $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$. С ростом концентрации среднее значение

$$\varepsilon = \frac{A}{c \ell} \text{ закономерно уменьшается.}$$

Требуемая степень монохроматичности источника зависит от ширины изучаемой спектральной полосы. Один и тот же источник в одном случае может рассматриваться как монохроматичный, а в другом – нет. Необходимая степень монохроматичности источника определяется *условием Уолша*. В соответствии с этим условием, источник можно считать достаточно монохроматичным, если $\lambda_{1/2, \text{ист.}} \leq 0,5 \lambda_{1/2, \text{полг.}}$, где $\lambda_{1/2, \text{ист.}}$ и $\lambda_{1/2, \text{полг.}}$ – спектральная полуширина полосы испускания источника излучения и спектральная полуширина изучаемой полосы поглощения, соответственно.

Очевидно, что у различных приборов разная спектральная ширина полосы испускания, поэтому измерение оптической плотности анализируемого образца необходимо выполнять на одном и том же приборе.

б) *Рассеяние излучения.* Рассеянное излучение – это постороннее излучение, которое возникает в оптической системе прибора

вследствие отражения и рассеяния от поверхностей линз, зеркал и других оптических деталей. Рассеянное излучение включает все длины волн источника излучения и накладывается на излучение, выходящее из монохроматора. Влияние рассеянного излучения на искажение линейной зависимости $A=f(c)$ тем больше, чем шире щель монохроматора. Оно усиливается в тех случаях, когда необходимо увеличивать ширину щели из-за малой интенсивности падающего излучения, слишком высоких значений оптической плотности среды или при уменьшении чувствительности детектора. Особенно сильно ошибка возрастает в УФ – диапазоне, в котором чувствительность детектора в несколько раз меньше чувствительности в длинноволновой области спектра. Для снижения влияния рассеянного излучения в приборах на пути светового потока устанавливают специальные фильтры. Рассеянное излучение, так же вызывает отрицательные отклонения от основного закона светопоглощения.

в) *Показатель преломления среды.* При небольших концентрациях раствора показатель преломления среды мало отличается от показателя преломления растворителя. При увеличении концентрации раствора показатель преломления увеличивается. С его увеличением возрастает доля отраженного на границе двух сред излучения. Вследствие этого изменяется величина регистрируемой оптической плотности. Установлено, что при превышении концентрации раствора значения 0,01 М, вклад в ошибку определения в видимой области спектра возрастает до 0,1 – 0,2 %. Для уменьшения влияния этого фактора необходимо использовать значение молярного коэффициента

поглощения с учетом поправки $\varepsilon \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2}$, где ε - молярный

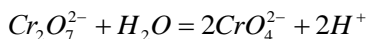
коэффициент поглощения, n – показатель преломления среды.

Так же к физическим причинам отклонения от основного закона светопоглощения можно отнести неисправность отдельных узлов аппаратуры, загрязнения, связанные с попаданием пыли, царапины и трещины на оптических деталях приборов.

Химические причины. Нарушения закона светопоглощения имеют место в тех случаях, когда при изменении концентрации растворенного вещества изменяется природа поглощающих частиц. При построении зависимости $A = f(c)$ по оси абсцисс откладывают общую концентрацию растворенного вещества. В то время как в выражении закона светопоглощения величина c представляет собой равновесную концентрацию поглощающих частиц определенного сорта. Несовпадение равновесной и общей концентрации раствора

приводит к нарушению основного закона светопоглощения. Причиной тому является протекание в растворе побочных процессов, например, процессов ассоциации – диссоциации, комплексообразования, полимеризации и т. п. Отклонения от закона могут быть как положительными, так и отрицательными. Эти отклонения являются кажущимися. Рассмотрим на примерах влияние химических причин, вызывающих отклонение от основного закона светопоглощения.

а) Процессы диссоциации и ассоциации. Характерным примером, иллюстрирующим влияние этих процессов, является несоблюдение пропорциональной зависимости оптической плотности от концентрации водного раствора, содержащего хромат- и дихромат-ионы. В растворе устанавливается равновесие между двумя возможными формами, которое можно описать следующим уравнением



Разбавление раствора водой смещает равновесие вправо – дихромат-ионы превращаются в хромат-ионы.

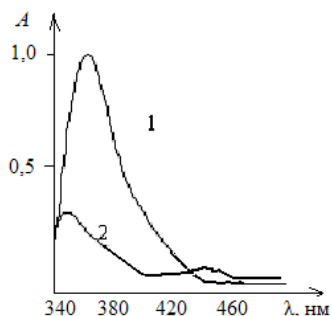


Рис. 24. Спектры поглощения водных растворов, содержащих хромат- и дихромат-ионы: 1 – хромат-ионы CrO_4^{2-} в 0,050 М КОН; 2 – дихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в 1,75 М H_2SO_4 .

Длине волны 350 нм соответствует большой молярный коэффициент светопоглощения хромат-ионов (рис. 24, спектр 1). Оптическая плотность, измеренная на этой длине волны, с увеличением концентрации раствора будет увеличиваться медленнее, чем это соответствует основному закону светопоглощения, так как часть хромат-ионов будет превращаться в дихромат-ионы. Наблюдается отрицательное отклонение от закона светопоглощения.

Если измерения будут проведены при длине волны 450 нм (рис. 24, спектр 2), которой соответствует больший молярный коэффициент светопоглощения дихромат-ионов, то с увеличением концентрации раствора его оптическая плотность будет увеличиваться быстрее, чем это отвечало бы основному закону светопоглощения. Наблюдается положительное отклонение от закона светопоглощения. Если же измерения провести на длине волны 440 нм, при которой спектральные кривые пересекаются, то основной закон светопоглощения будет выполняться, так как в изобестической точке величины оптических плотностей обоих форм совпадают.

б) pH среды. Влияние pH проиллюстрируем на этом же примере. Состав рассмотренной выше системы зависит от кислотности среды. При уменьшении pH равновесие в растворе будет смещаться в сторону образования дихромат-ионов, при увеличении pH – в растворе преимущественно будут содержаться хромат-ионы. Следовательно, чтобы исключить отклонения от закона светопоглощения, измерения оптической плотности следует проводить в изобестической точке, соответствующей длине волны 440 нм.

Изменение pH раствора может сильно отражаться на составе образующихся комплексных соединений. Наглядным примером этого является комплексообразование железа (III) с сульфосалициловой кислотой. При pH 1,8 – 2,5 образуется комплексное соединение состава $[\text{FeSal}]^+$. Раствор окрашивается в буровато-розовый цвет. При pH 4 – 8 комплексное соединение имеет состав $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$, раствор приобретает бурую окраску. При pH до 8 – 12 раствор становится желтым вследствие образования комплексного соединения состава $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$.

Увеличение pH раствора может привести к разрушению комплексных соединений из-за образования гидроксоформ с участием комплексообразователя. Влияние pH проявляется в системах, содержащих в качестве реагентов вещества, обладающие кислотными или основными свойствами. Следовательно, при фотометрических исследованиях строгий контроль pH среды является одним из обязательных условий.

в) Взаимодействие с растворителем. Влияние растворителей на электронные спектры поглощения соединений, как уже было отмечено выше, весьма значительно. В результате взаимодействия растворенного вещества с растворителем могут проявиться сольватохромные эффекты. Экспериментально установлено, что значительный сольватохромный эффект характерен только для молекул с системой π -электронов, в которых распределение зарядов, а,

следовательно, и дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях существенно различаются. Явление сольватохромии имеет место при использовании метода непосредственной спектрофотометрии при определении индивидуальных соединений, в особенности при использовании различных по природе растворителей. Растворители для исследования должны подбираться с таким расчетом, чтобы они не только растворяли исследуемое вещество, но и были прозрачны в области характеристического поглощения и обеспечивали изменение полярности среды в достаточно широком интервале.

з) *Температура.* Влияние температуры сказывается на форме спектральных полос и на положении их максимумов. Эти изменения обусловлены возможным протеканием в растворе реакций диссоциации, полимеризации, окисления – восстановления, комплексообразования при изменении температурных условий эксперимента. В качестве примера на рисунке 25 приведены спектральные кривые поглощения комплексного соединения ванадия с винной кислотой.

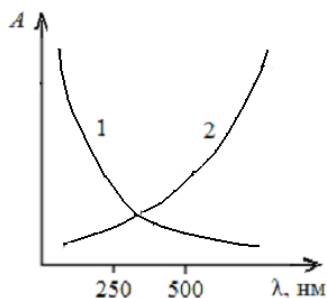


Рис. 25. Спектр поглощения комплексного соединения ванадия с винной кислотой: 1 – $T = 21^{\circ}\text{C}$; 2 – при первоначальном повышении температуры до 90°C и последующем охлаждении до 21°C .

д) *Изменение однородности среды.* Влияние этого фактора рассмотрим на примере коллоидообразования. Этот процесс приводит к значительному отклонению от основного закона светопоглощения. Причиной этому является уменьшение интенсивности проходящего света за счет его рассеяния частицами дисперсной фазы. Соответственно величина светопоглощения коллоидных растворов зависит от дисперсности системы - чем меньше размер частиц золь,

тем сильнее поглощаются более короткие волны. Наряду с изменением интенсивности светового потока, может наблюдаться сдвиг максимума полосы поглощения.

Кроме выше указанных, к химическим причинам отклонений от основного закона светопоглощения можно отнести образование промежуточных соединений, таутомерные превращения веществ и т.д. Все указанные причины приводят к нарушению не только основного закона светопоглощения, но и закона аддитивности оптических плотностей.

Закон аддитивности оптических плотностей. Закон аддитивности оптических плотностей устанавливает независимость поглощения индивидуальных веществ от наличия в системе других веществ, обладающих собственным поглощением при данной длине волны. Он имеет следующую формулировку: *если в растворе присутствует несколько поглощающих при одной и той же длине волны веществ, оптическая плотность раствора при этой длине волны равна сумме оптических плотностей каждого из поглощающих компонентов:*

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{1,\lambda} l c_1 + \varepsilon_{2,\lambda} l c_2 + \dots + \varepsilon_{n,\lambda} l c_n \quad \text{или} \quad A_{\lambda} = \sum (\varepsilon_{i,\lambda} l c_i).$$

Этот закон справедлив при постоянной длине волны падающего излучения для оптической плотности раствора, содержащего смесь нескольких поглощающих излучение веществ, не взаимодействующих между собой.

При проведении количественных исследований абсолютные значения I и I_0 не измеряют. Сравнивают интенсивности потоков излучения, прошедших через исследуемый и стандартный растворы (раствор сравнения) при определенной длине волны. Длина волны, выбранная для измерений, называется **характеристической (аналитической) длиной волны**.

В качестве растворов сравнения применяются:

- растворители (воду, кислоты, основания, органические вещества). Выбирая какое-либо вещество в качестве растворителя, необходимо знать его физические и химические свойства, в том числе данные о границах его светопропускания;
- раствор «холостого опыта». Если спектры поглощения реагента и изучаемого комплекса совпадают, то в качестве раствора сравнения используют раствор реагента той же концентрации, которая использовалась при приготовлении комплекса. Такой раствор называется «холостым опытом». Его готовят так же, как и стандартный раствор для построения градуировочной зависимости. Он должен содержать все компоненты за исключением определяемого

компонента. Этот раствор нивелирует поглощение реагента и примесей, которые могут содержаться в реагенте. Этот способ используется при определении микропримесей;

- раствор исследуемого вещества. Такой раствор в качестве раствора сравнения применяется в методе дифференциальной спектрофотометрии.

Метрологические характеристики спектрофотометрии.

Основными метрологическими характеристиками являются:

- **чувствительность** – определяется минимальным количеством вещества (минимальным содержанием), которое можно обнаружить или определить данным методом по данной методике. Различают *абсолютную и относительную чувствительность*. Относительная чувствительность соответствует понятию предельного разбавления. Она характеризуется наименьшей определяемой концентрацией анализируемого вещества или минимальным его содержанием в определенном объеме.

Характеристиками чувствительности метода и методики являются *предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний*.

Предел обнаружения – это наименьшее содержание, при котором данным методом по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Понятие предела обнаружения относится к области качественного анализа. Он определяется минимальным количеством (m_{\min} или C_{\min}) компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой ($P \geq 0,95$) вероятностью. Предел обнаружения может быть задан минимальным аналитическим сигналом, который можно уверенно отличить от сигнала контрольного опыта (фона). В количественном химическом анализе чаще приводят диапазон определяемых содержаний - область значений ограниченную нижним и верхним пределами определяемых содержаний.

Минимальная концентрация определяемого компонента (нижняя граница определяемых содержаний) – квантово-химическими расчетами показано, что для молекул в растворах максимальная величина молярного коэффициента светопоглощения ε имеет пятый порядок ($n \cdot 10^5$). Минимальное значение оптической плотности, которое может быть измерено с необходимой точностью ($s_r < 0,33$), составляет $\sim 0,01$. При использовании кюветы толщиной 1,00 см, минимальные значения концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляют $n \cdot 10^{-7}$ моль/л, чаще это $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л или $10^{-1} - 10^1$ мкг/мл. Это позволяет сделать вывод,

что спектрофотометрический метод относится к методам средней чувствительности.

Значительная часть окрашенных комплексных соединений, используемых в спектрофотометрии, имеет молярные коэффициенты светопоглощения на 1 – 2 порядка меньше предельных значений. Из этого следует, что возможности уменьшения определяемого минимума с помощью новых высокочувствительных реагентов еще не исчерпаны. Вместе с тем разрабатываются методики, которые позволяют получать значения «эффективных» молярных коэффициентов светопоглощения существенно больше 10^5 . Эти методики основаны на применении «усилительных реакций». В «усилительных реакциях» определяемый компонент является ответственным за образование новых веществ. Эти новые вещества должны содержать другие компоненты в большем пропорциональном определяемому компоненту стехиометрическом отношении. Следует отметить, что применимость этих методик ограничена небольшим числом возможных реакций.

Перспективными для снижения границы определяемых содержаний также являются каталитические реакции. Если следы определяемого компонента могут служить катализатором какой-либо реакции, продукты которой окрашены, то чувствительность такой «кинетохроматической реакции» может быть повышена во много раз за счет высоких значений (более 10^5) «кинетохроматических коэффициентов светопоглощения».

Значительные перспективы для повышения чувствительности спектрофотометрии открывают достижения в области разработки и выпуска новых моделей спектрофотометров в сочетании с компьютерами, микропроцессорами и т.д.

■ **точность** – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их *правильность* и *воспроизводимость*. Говоря о высокой точности, предполагают, что результаты анализа правильные и разброс полученных данных незначительный. Точность анализа характеризуется относительной погрешностью определения, выраженной в процентах.

Правильность – это есть близость результатов анализа (\bar{x}) к значению, принятому за истинное значение. Правильность характеризует величину систематической погрешности.

Воспроизводимость – характеристика близости по абсолютному значению двух или более измерений, полученных в одинаковых условиях. Воспроизводимость определяет величину случайной погрешности.

Случайные погрешности количественных спектрофотометрических исследований могут быть вызваны следующими причинами:

- погрешностями при приготовлении растворов;
- полнотой перевода определяемого компонента в фотометрируемое соединение;
- влиянием посторонних компонентов;
- грешностями контрольного опыта;
- кюветной погрешностью (различной толщиной кювет и их различным положением в кюветодержателе);
- погрешностями установки длины волны и настройки регистрирующей системы на 0 и 100 % пропускания;
- нестабильностью работы источника излучения и приемно-усилительной системы.

Повышение точности и чувствительности спектрофотометрических определений достигается:

а) *выбором оптимальной аналитической длины волны.* При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение оптической плотности необходимо производить в области максимального поглощения определяемого компонента. Это дает возможность провести измерение оптической плотности, а в конечном итоге и количественное определение вещества, с наибольшей точностью и чувствительностью.

Рассмотрим пример. Допустим, что вещество имеет спектр поглощения, показанный на рисунке 26.

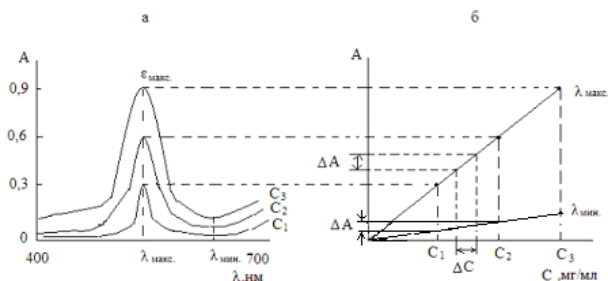


Рис. 26. Сравнение точности измерения оптической плотности раствора и спектрофотометрического определения при разных длинах волн поглощаемого излучения: а – спектры поглощения растворов; б – зависимости $A = f(c)$, построенные для максимальной и минимальной длины волны

Выберем участки спектра, на которых окрашенное вещество имеет максимальное ($\lambda_{\text{макс.}}$) и минимальное ($\lambda_{\text{мин.}}$) поглощение излучения. Измерим оптические плотности трех растворов исследуемого вещества с концентрациями c_1 , c_2 и c_3 , причем $c_1 < c_2 < c_3$ при $\lambda_{\text{макс.}}$ и $\lambda_{\text{мин.}}$. Построим графическую зависимость оптической плотности от концентрации раствора определяемого вещества для двух длин волн. Из рисунка 37 видно, что при изменении концентрации вещества в растворе в интервале от c_1 до c_2 (Δc), соответствующее изменение оптической плотности ΔA будет гораздо больше при $\lambda_{\text{макс.}}$, чем при $\lambda_{\text{мин.}}$. Так как инструментальная ошибка измерения оптической плотности раствора приблизительно одинакова ($\pm 0,01$), то большее изменение ΔA обеспечит меньшую погрешность определения концентрации. При одинаковом изменении оптической плотности раствора ΔA (ошибка измерения) соответствующее ему изменение концентрации раствора Δc (ошибка определения) будет гораздо больше при $\lambda_{\text{мин.}}$, чем при $\lambda_{\text{макс.}}$. Следовательно, точность определения будет тем больше, чем ближе длина волны поглощаемого излучения будет приближаться к $\lambda_{\text{макс.}}$ анализируемого вещества.

К такому же выводу приводит анализ математического выражения основного закона светопоглощения. Продифференцировав выражение $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ по c , получим:

$$\frac{dA}{dc} = \varepsilon_{\lambda} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta A}{\Delta c} = \varepsilon_{\lambda} \quad \text{и} \quad \Delta c = \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon_{\lambda}}.$$

Из выражения следует, что с изменением концентрации раствора Δc , изменение оптической плотности ΔA тем больше, чем больше молярный коэффициент светопоглощения анализируемого вещества. Коэффициент поглощения всегда является наибольшим в максимуме поглощения.

Таким образом, выбор участка спектра для фотометрирования определяется следующими условиями:

- максимальным поглощением проходящего через раствор излучения, обеспечивающим наибольшую чувствительность и точность фотометрического определения;
- высокой чувствительностью приемника излучения к выбранному интервалу длин волн;
- соблюдению основного закона светопоглощения на выбранном участке спектра;
- воспроизводимостью результатов измерений.

б) выбором оптимальной оптической плотности (светопропускания). Разным по величине значениям оптической

плотности и пропускания соответствует различная точность измерения. Существует оптимальный диапазон их измерения. Его выбирают с таким расчетом, чтобы во всем рабочем интервале A и T относительная погрешность измерения не превышала его удвоенной минимальной относительной погрешности:

$$s_A/A \leq 2(s_A/A)_{\min}, \quad (1)$$

где s_A – стандартное отклонение результатов измерения A .

Значение A , при котором относительная погрешность измерения минимальна, можно найти математически. Для этого после дифференцирования выражения (1)

$$dA = d(\lg I_0 - \lg I) = 0 - (\lg e) I^{-1} dI = 0 - 0,4343 I^{-1} dI,$$

деления правой и левой частей полученного выражения на A и замены I равным ему произведением $I_0 \cdot 10^{-A}$, получим:

$$\frac{1}{A} dA = -\frac{0,4343}{A I_0 \cdot 10^{-A}} dI$$

Заменив интервалы стандартным отклонением, имеем:

$$\frac{s_c}{c} = \frac{s_A}{A} = \frac{s_T}{T \ln T} = \frac{0,4343 s_T}{10^{-A} A}.$$

При условии, что dI и I_0 являются постоянными, второе дифференцирование дает выражение:

$$\frac{d(\frac{s_A}{A})}{dA} = \frac{0,4343 \Delta I}{I_0} \left(\frac{10^A \ln 10}{A} - \frac{10^A}{A^2} \right) \quad (2).$$

Величина s_A/A минимальна при условии, когда правая часть уравнения (2) равна нулю. Это условие выполняется при равенстве нулю множителя, заключенного в скобках, то есть

$$\frac{10^A \ln 10}{A} = \frac{10^A}{A^2},$$

отсюда, значение оптической плотности, соответствующее минимальной относительной погрешности будет равно:

$$A_{\min.} = \frac{1}{\ln 10} = 0,4343.$$

Зная связь оптической плотности с пропусканием $T = -\lg A$, легко перейти к величине T . На рисунке 27 приведена зависимость относительной погрешности определения от величины пропускания раствора.

График зависимости погрешности измерения от величины T (или от A) представляет собой кривую с минимумом при $T = 36,8 \%$ ($A = 0,4343$). Для определения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенную минимальную относительную погрешность, оптическую

плотность следует измерять в диапазоне $0,1 \div 1,0$ (для фотоэлектроколориметров оптимальный диапазон измерения составляет $0,2 - 0,8$). При таких значениях оптической плотности относительная систематическая погрешность спектрофотометрического определения концентрации раствора не превышает 2 %.

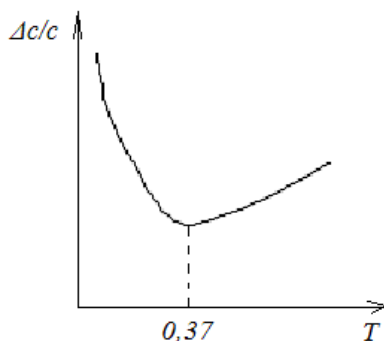


Рис. 27. Зависимость относительной погрешности определения концентрации от величины пропускания раствора

Теоретическая зависимость, показывающая изменение погрешности спектрофотометрических определений с изменением оптической плотности раствора получена с учетом следующих ограничений:

- предполагалось постоянство погрешности отсчета ΔA на всей шкале прибора. Практически ΔA изменяется на различных участках шкалы и сильно возрастает в области больших значений A ;
- не учитывались факторы, влияющие на точность измерения A . Например, не учитывались погрешности, обусловленные работой оператора, связанные с условиями проведения эксперимента, с недостаточной чистотой кювет и отсутствием воспроизводимости их установки в держателях;
- не учитывались воспроизводимость настройки шкалы на 0 и 100 % пропускания, непостоянство излучения источника, нестабильность работы ФЭС и т.п.

В целом, принятые допущения предполагают выполнение основного закона светопоглощения во всем интервале A ($s_A/A = s_0/c$) и

равную погрешность измерения оптической плотности во всем диапазоне регистрируемых оптических плотностей.

Общая погрешность спектрофотометрических определений будет значительно больше, чем только инструментальная. Учесть влияния ряда факторов на общую погрешность определения концентрации спектрофотометрическим методом можно, используя прямолинейную зависимость между оптической плотностью и концентрацией, вытекающую из закона светопоглощения:

$$A/l = a \cdot c + b \quad (3),$$

где: a – угловой коэффициент, равный тангенсу угла наклона прямой и пропорциональный коэффициенту светопоглощения; b – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (A/l).

Из выражения (3) следует, что:

$$c = \frac{(A-b \cdot l)/l}{a}.$$

Общая абсолютная погрешность определения концентрации равна сумме абсолютных значений частных дифференциалов функции

$$dc = \frac{\partial c}{\partial A} dA + \frac{\partial c}{\partial l} dl + \frac{\partial c}{\partial b} db + \frac{\partial c}{\partial a} da \quad (4)$$

Подставляя в выражение (4) соответствующие значения частных производных, получим:

$$dc = \frac{1}{al} dA - \frac{A}{al^2} dl - \frac{1}{a} db - \frac{A/l - b}{a^2} da,$$

где dA , dl , da и db – абсолютные погрешности определения оптической плотности, толщины кюветы и ее пропускания, оценки параметров градуировочного графика a и b соответственно. Они могут быть заменены модулями стандартных отклонений s_A , s_l , s_b и s_a . Если предположить, что условия измерения c наименее благоприятные и все погрешности суммируются, то

$$c_c = \frac{1}{al} s_A + \frac{A}{al^2} s_l + \frac{1}{a} s_b + \frac{A/l - b}{a^2} s_a.$$

Уравнение для расчета относительной погрешности определения будет иметь вид:

$$\frac{s_c}{c} = \frac{s_A}{A - bl} + \frac{As_l}{l(A - bl)} + \frac{s_b l}{(A - bl)} + \frac{s_a}{a} \quad (5).$$

Если предположить, что градуировочная зависимость проходит через начало координат, то есть отсутствуют систематические погрешности, то уравнение (5) примет следующий вид:

$$\frac{s_c}{c} = \frac{s_A}{A} + \frac{s_l}{l} + \frac{s_b l}{A} + \frac{s_a}{a} \quad (6).$$

Из уравнения (6) следует, что погрешность определения будет минимальна в тех случаях, когда:

- оптическая плотность раствора близка к 0,4343;
- стандартные отклонения s_A , s_I , s_b и s_a малы;
- коэффициент a велик;
- концентрация раствора большая.

Расчет каждой из этих погрешностей может быть выполнен отдельно. Однако он справедлив только при допущении независимости погрешностей друг от друга или их постоянстве.

Экспериментальная проверка показывает, что общий вид зависимости погрешности определения от абсолютного значения оптической плотности близок к виду теоретической зависимости. Он практически не зависит от класса прибора и лишь отличается по абсолютному значению погрешности ΔA : чем выше класс прибора и точнее отсчет по шкале, тем меньше абсолютное значение относительной погрешности при сохранении общего хода зависимости.

в) *выбором оптимальной толщины светопоглощающего слоя.* Из уравнения Бугера – Ламберта – Бера следует, что с ростом толщины поглощающего слоя увеличивается значение оптической плотности, а это приводит к более чувствительному определению при прочих равных условиях, но, вместе с этим, возрастают потери на рассеяние излучения. Поэтому кюветы с толщиной поглощающего слоя больше 5 см в спектрофотометрии обычно не используют.

■ ***избирательность (селективность)*** - возможность в данных условиях обнаружить или определить анализируемые компоненты в присутствии других компонентов, входящих в состав исследуемого образца.

Ограничивающим фактором избирательности в спектрофотометрии является значительная спектральная ширина полос поглощения в растворах и связанная с этим высокая вероятность спектральных помех. Исходя из этого, метод является спектрально неселективным.

Избирательность обеспечивается, главным образом, на стадии подготовки пробы устранением влияния сопутствующих компонентов. Для устранения их влияния и повышения специфичности спектрофотометрических методов анализа применяют следующие способы:

- оптимизацию исследуемой области спектра. Для этого выявляют область спектра, в которой поглощает только соединение определяемого компонента и отсутствует поглощение всех сопутствующих компонентов, в том числе реагента и растворителя.

Применяя излучение высокой степени монохроматичности, исключают помехи, вызванные поглощением посторонних компонентов;

– оптимизацию условий получения фотометрируемой системы. Для этого подбирают специфические условия образования фотометрируемых соединений. Следует помнить, что если реагент образует не поглощающий комплекс с сопутствующими элементами, то часть его будет расходоваться на эту побочную реакцию. Реагента может не хватить на полное связывание в комплекс определяемого элемента, тогда это устраняется прибавлением избытка реагента;

– маскирование мешающих компонентов путем их перевода в неокрашенные комплексные соединения;

– удаление из системы мешающих компонентов. Для устранения влияния посторонних компонентов, в том числе и для устранения избытка реагента, применяют экстракционно-фотометрический метод при условии экстракции только комплексного соединения определяемого элемента.

Если ни один из приведенных способов не позволяет устранить помехи со стороны сопутствующих компонентов, то может быть использован какой-либо из вариантов анализа многокомпонентных систем, в том числе различные варианты дифференциальных измерений.

Кроме прочего, метрологические характеристики определений улучшают, применяя различные методы спектрофотометрии. Например, точность спектрофотометрии может быть увеличена применением дифференциального метода, селективность – применением производной спектрофотометрии и метода Фирордта и т.д.

Общая характеристика спектрофотометрического исследования. Практически любое спектрофотометрическое (фотометрическое) исследование включает следующие этапы:

- выбор растворителя;
- теоретический и, при необходимости, практический анализ состояния всех компонентов исследуемой смеси в данном растворителе, определение степени взаимного влияния компонентов, скорости их взаимодействия, выявление спектральных характеристик;
- перевод исследуемого вещества в раствор;
- получение поглощающего соединения (проведение фотометрической реакции);
- выбор характеристической (аналитической) длины волны;

- измерение поглощения исследуемого раствора при выбранной длине волны;
- расчет, математическая обработка и анализ результатов.

В качестве растворителя преимущественное применение имеет вода. Однако это не исключает использования различных органических растворителей, особенно при количественной характеристике различных химических процессов, протекающих в неводных средах.

Не менее важным является второй этап. Целью его проведения является установление оптимальных условий количественного образования исследуемого (фотометрируемого) соединения при минимальном влиянии на его спектральные характеристики всех сопутствующих компонентов, в том числе растворителя. Этот этап является достаточно сложным. Он может включать несколько исследований, а именно:

- исследование ионного состояния и спектральных характеристик компонентов, вступающих в реакцию;
- определение оптимальных условий образования поглощающего соединения, в качестве которого чаще выступает комплексное соединение;
- определение скорости протекания реакции.

Результаты указанных исследований, а также данные о составе комплексного соединения, значение константы устойчивости ($K_{уст.}$) комплекса и константы диссоциации реагента ($K_{дис.}$) могут быть найдены в специальной литературе или установлены экспериментальным путем. То есть, указанные исследования могут быть проведены как теоретически, с привлечением справочной информации, так и экспериментально.

Все исследования должны быть проведены с учетом состояния в системе вспомогательных веществ, например, компонентов буферной смеси, и степени их влияния на определяемый элемент, реагент и образуемый комплекс, а также с учетом особенностей растворителя.

Исследование реагента.

При проведении исследований, в том числе и спектрофотометрическими методами, наиболее благоприятно применение органических реагентов. *Органическими реагентами* называются органические соединения, которые, вступая в химическое взаимодействие с определяемыми веществами, образуют продукты с различными аналитическими свойствами. Продуктами реакций могут быть комплексные соединения или новые органические вещества.

Реакционная способность органических реагентов определяется наличием в их составе *функционально-аналитических групп* (ФАГ). Функционально-аналитическую группу можно определить как структурный фрагмент органического соединения, образованный сочетанием нескольких функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе донорные атомы. ФАГ должна обладать благоприятными геометрическими характеристиками для замыкания цикла при комплексообразовании. Свойства функционально-аналитической группы зависят от структуры молекулы в целом, от строения ФАГ, от природы донорных атомов, размера образующегося цикла, от стерических влияний заместителей и т.д.

Выбор реагента должен осуществляться исходя из специфичности взаимодействия анализируемого иона с функциональными группами органических реагентов. Например, для никеля благоприятными реагентами являются вещества, содержащие оксильную группу ($=N-OH$); для кобальта – вещества, содержащие $=NO$ и OH - группы; для меди – вещества, содержащие одновременно тио- и аминокгруппы и т.д.

Растворимые в воде органические реагенты часто обладают кислотно-основными свойствами. Равновесие диссоциации таких реагентов зависит от кислотности среды. Изменение состояния равновесия может привести к изменению спектральных характеристик реагента. Влияние кислотности среды различно в зависимости от того в одной или в разных спектральных областях поглощают различные формы реагента.

Критериями выбора реагентов являются:

- высокая контрастность реакции комплексообразования, $\Delta\lambda = \lambda_K - \lambda_R \geq 100 \text{ нм}$, где λ_K – длина волны максимума полосы поглощения комплексного соединения, λ_R – длина волны максимума полосы поглощения реагента;
- наибольшее абсолютное и относительное изменение молярного коэффициента светопоглощения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}, K} - \varepsilon_R$, $\Delta = \varepsilon_K / \varepsilon_R \geq 2$, где $\varepsilon_{\text{max}, K}$ – молярный коэффициент светопоглощения в максимуме полосы поглощения комплексного соединения, ε_R – молярный коэффициент поглощения реагента при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения комплексного соединения. Если величины ε неизвестны, то выбор осуществляют по наибольшей разности оптических плотностей $\Delta A = A_{\text{см}} - A_R$, где $A_{\text{см}}$ и A_R – оптические плотности смеси компонентов и реагента при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения комплексного соединения (при аналитической длине волны);

- наибольшая разность значений pH оптимального существования комплексного соединения и реагента, $\Delta pH = pH_K - pH_R$;

- наибольший интервал значений pH , в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора.

Исследование реагентов проводят в следующей последовательности:

1. Регистрируют спектры поглощения водного раствора реагента с его постоянной концентрацией при различных значениях pH раствора. Сравнивают спектры поглощения комплексного соединения и реагента. Выбирают область длин волн, где различие в поглощении наибольшее.

2. На основании измерения величин оптической плотности (A) в максимумах полос поглощения различных форм реагента (λ_{HR} , λ_R^- и т.п.) строят зависимость $A = f(pH)$ и рассчитывают $K_{оисс.}$. Используя участки зависимости $A = f(pH)$ с постоянным значением оптической плотности, соответствующие поглощению различных форм реагента, рассчитывают молярные коэффициенты поглощения.

3. Определяют, не наблюдается ли ассоциация реагента в растворе. Для этого регистрируют спектры поглощения растворов реагента при разной концентрации и рассчитывают ϵ . Постоянство величины молярного коэффициента поглощения указывает на отсутствие ассоциации реагента в изученном концентрационном интервале.

4. При применении экстракционно-спектрофотометрического метода, определяют спектральные характеристики растворов реагента в выбранном для проведения экстракции комплексного соединения органическом растворителе. Если реагент слабо взаимодействует с растворителем и не образует ассоциатов, то в растворе он присутствует в какой-либо одной форме, чаще – в молекулярной форме. Такое поведение реагента наблюдается в малополярных растворителях. В этом случае для установления спектральных свойств реагента в выбранном растворителе достаточно зарегистрировать спектр поглощения какого-либо одного раствора. Если этот раствор приготовлен по навеске, то, исходя из концентрации реагента, толщины кюветы и величины оптической плотности раствора при аналитической длине волны, рассчитывают молярный коэффициент поглощения реагента в данном растворителе при данной длине волны. Следует учитывать, что распределение реагента между водной и органической фазами зависит от pH водной фазы. Оптическая плотность органической фазы будет пропорциональна проценту

экстракции или зависимости коэффициента распределения (D) от pH ($D = f(pH)$).

5. При проведении определения в органическом растворителе необходимо зарегистрировать спектр реагента в данном растворителе при различных концентрациях и рассчитать величину молярного коэффициента поглощения при аналитической длине волны для каждого раствора (растворы должны быть приготовлены по навеске). Постоянство рассчитанной величины молярного коэффициента светопоглощения будет указывать на отсутствие ассоциативных процессов в растворах.

Исследование определяемого элемента.

Исследование определяемого элемента включает следующие стадии:

- получение сведений об ионном составе определяемого элемента в растворе, определение границ существования его мономерной формы;
- получение данных о гидролизе определяемого элемента;
- получение данных об устойчивости ($K_{уст.}$) и инертности его аква-комплексов;
- регистрацию спектра поглощения в условиях существования негидролизованного иона определяемого элемента и расчет молярного коэффициента поглощения его аква-комплекса.

Исследование фотометрируемых соединений.

Предваряя исследования, необходимо выявить и строго соблюдать условия максимально полного перевода определяемого элемента в фотометрируемое комплексное соединение. Полнота образования комплексного соединения зависит от pH раствора, избытка реагента и скорости образования комплексного соединения.

Исследование водорастворимых комплексных соединений и комплексных соединений, растворимых в органических растворителях и экстрагируемых в органическую фазу имеет характерные для каждого случая особенности.

Исследование водорастворимых комплексных соединений включает следующие стадии:

- определение влияния pH на поглощение раствора исследуемого соединения. Для этого регистрируют спектры поглощения растворов, содержащих определяемый элемент и реагент в сопоставимых концентрациях при различных значениях pH , и определяют $\lambda_{\text{макс.}}$ комплекса.
- нахождение оптимальной величины pH путем исследования зависимости $A = f(pH)$ при длине волны, соответствующей максимуму

полосы поглощения комплексного соединения, $\lambda_{\text{макс.}}$ (при аналитической длине волны). В результате определяют значение pH, при котором величина оптической плотности соответствует оптимальному интервалу;

- определение влияния избытка реагента на полноту образования комплексного соединения путем исследования зависимости $A = f(c_R)$ при $\lambda_{\text{макс.}}$ комплексного соединения. При образовании устойчивого комплексного соединения (рис. 28, зависимость 1) на зависимости $A = f(c_R)$ наблюдается резкий излом, который определяет необходимый избыток реагента и соответствует соотношению компонентов в комплексном соединении. В процессе определения, как правило, берут 30 – 50 % избыток реагента по отношению к c_I . Отсутствие резкого излома на зависимости (рис. 28, зависимость 2) свидетельствует о более сложном протекании процесса комплексообразования с образованием малоустойчивого комплексного соединения. Такая зависимость не позволяет сделать однозначного вывода о соотношении компонентов в комплексном

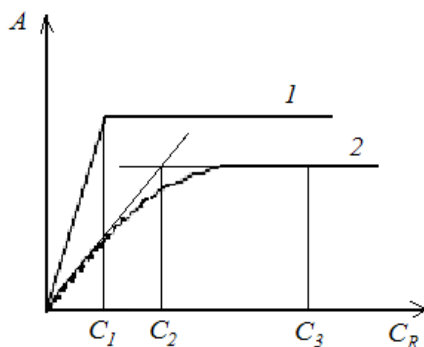


Рис. 28. Зависимость $A = f(c_R)$ для устойчивого (1) и неустойчивого (2) комплексного соединения, $c_M = \text{const}$.

соединении. В процессе такого определения необходим большой избыток реагента (c_3), который соответствует горизонтальному участку зависимости.

- выявление особенностей поглощения комплексного соединения с течением времени. Для этого строят зависимость $A = f(t)$ при $\lambda_{\text{макс.}}$ В процессе количественного определения, исследуемые

растворы фотометрируют через промежутки времени, соответствующие горизонтальным участкам зависимости $A = f(t)$.

- установление влияния разведения раствора на диссоциацию комплексного соединения. Разбавляют исходный раствор в n раз ($n = 2, 3, 4, \dots$) и регистрируют оптические плотности полученных растворов при длине волны, соответствующей $\lambda_{\text{макс}}$. Для устойчивых комплексных соединений оптическая плотность изменяться не будет. Однако следует учитывать, что при разбавлении раствора возможен гидролиз. Протекание гидролиза в системе может привести к изменению произведения cl . Следовательно, во всех растворах должно быть одинаковое значение pH . Для поддержания постоянного значения pH разбавление проводят буферным раствором, при этом, уточняя, не происходит ли побочных реакций определяемого элемента с компонентами буферного раствора. Для этого проверяют выполнение закона аддитивности оптических плотностей, учитывая вклад в поглощение всех компонентов, участвующих в реакции образования комплексного соединения.

- установление области соблюдения законов светопоглощения:

- а) регистрируют спектры поглощения растворов с различной концентрацией определяемого элемента при оптимальных значениях pH , C_R и наблюдают, сохраняется ли положение максимума при одном и том же значении λ .

- б) рассчитывают среднее значение молярного коэффициента поглощения для растворов с различной концентрацией при различных длинах волн, строят графики в координатах $\varepsilon - \lambda$ и наблюдают, происходит ли их наложение при всех λ . Графики в этих координатах дают возможность сравнивать спектры поглощения независимо от концентрации растворов.

- в) выбирают оптимальную длину волны фотометрирования. Для этого определяют разницу в положении максимумов полос поглощения комплексного соединения и реагента ($\Delta\lambda$), и рассчитывают разность молярных коэффициентов поглощения в максимумах ($\Delta\varepsilon$). Большие значения $\Delta\lambda$ и $\Delta\varepsilon$ повышают чувствительность и ценность рассматриваемой реакции.

- г) строят зависимость $A = f(C)$ при $\lambda_{\text{макс}}$ комплексного соединения и выявляют, имеет ли она прямолинейный характер. Если закон Бугера – Ламберта – Бера не выполняется, проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта, измеряя A в кюветах различной толщины. Если этот закон выполняется, можно пересчитать A на одну и ту же величину l и нанести на график в координатах $A - C$. Затем выявляют причины отклонения от закона Бера.

Исследование комплексных соединений, растворимых в органических растворителях и экстрагируемых в органическую фазу включает следующие стадии:

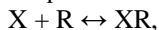
- регистрацию спектра поглощения $A = f(\lambda)$ раствора комплексного соединения в органическом растворителе (экстракте) и определение $\lambda_{\text{макс.}}$;
- определение pH максимальной экстракции комплексного соединения. При совместной экстракции комплексного соединения и реагента, находят зависимость коэффициентов их распределения от pH . Для этого изучают зависимость A экстрактов от pH водной фазы. Сравнивают зависимость $A_{\text{орг.}} = f(pH)$, полученную для комплексного соединения, с аналогичной зависимостью, полученной для реагента, и выбирают значение pH , при котором наблюдается полная экстракция комплексного соединения и минимальная экстракция реагента.
- исследование влияния концентрации реагента и времени на полноту экстракции;
- определение условий, при которых выполняются законы светопоглощения.

Третий этап спектрофотометрического определения – перевод пробы в раствор – является одним из важнейших элементов спектрофотометрических исследований. Это может быть простое растворение исследуемого вещества в выбранном растворителе и сложная процедура перевода вещества в раствор, сопровождающаяся последовательным проведением ряда операций, в том числе проведением одной или нескольких химических реакций. В аналитической химии пробоподготовка является одним из важнейших методов.

Следующий этап спектрофотометрического определения заключается в проведении химической реакции, сопровождающейся получением поглощающего (окрашенного) соединения, обладающего удовлетворительным поглощением на определенном участке спектра. Такая реакция называется **спектрофотометрической (фотометрической) реакцией**. Кроме соблюдения общих требований, предъявляемых к аналитическим реакциям, спектрофотометрические реакции должны характеризоваться хорошей воспроизводимостью спектра (окраски) и его устойчивостью во времени.

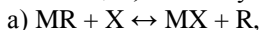
В соответствии с классификацией методов определения, различают следующие типы спектрофотометрических реакций:

- 1) Реакции, используемые в прямом методе определения:

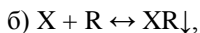


где X – определяемый компонент; R – реагент; XR – спектрофотометрируемое соединение. Данным методом определяют большинство элементов.

2) Реакции, используемые в косвенном методе определения:



где X – определяемый компонент; MR – окрашенное соединение; R – слабоокрашенный или бесцветный реагент; MX – соединение, не поглощающее излучение в области поглощения MR. Необходимым условием использования данного типа реакций является $K_{MR} \ll K_{MX}$, так как определение производят по величине уменьшения оптической плотности. Данным методом определяют фториды, хлориды, сульфаты и т.п.



где X – определяемый компонент; R – реагент; XR – нерастворимое соединение. Образующийся осадок отделяют, растворяют и фотометрируют раствор. Из перечисленных, этот метод является наиболее трудоемким. К нему прибегают лишь в крайних случаях, например, при определении щелочных металлов, углерода и некоторых других элементов.

Фотометрические реакции протекают в *фотометрических системах*. Выделяют следующие типы фотометрических систем:

1. Растворы гидратированных ионов (аква-ионов) неорганических солей, обладающих поглощением в видимой области спектра. Например, водные растворы солей меди (II), кобальта (II), никеля (II) и т.д. Такие системы характеризуются малой чувствительностью, так как значения молярного коэффициента поглощения растворов аква-комплексов обычно не превышают 10^2 .

2. Органические соединения или их растворы, обладающие характеристическим поглощением в различных областях спектра. Коэффициент поглощения в максимумах спектральных сигналов в таких системах может достигать величины 10^5 . Системы являются не селективными, из-за наличия у многих органических соединений широких перекрывающихся спектральных полос.

3. Интенсивно окрашенные растворы соединений некоторых элементов в определенных степенях окисления, например, марганца в перманганат-ионе или хрома в хромат- или бихромат-ионе.

4. Растворы комплексных соединений. По одной из классификаций, такие системы подразделяются в зависимости от типа образующегося комплексного соединения:

а) системы, содержащие комплексные соединения с неорганическими лигандами. Например, комплексные соединения

металлов с анионами неорганических кислот (хлорид-, иодид-, роданид- и т.п.), аммиаком, перекисью водорода и т.д. Молярные коэффициенты в максимумах полос поглощения в растворах таких комплексных соединений не превышают 10^3 . Поэтому чувствительность определений металлов в виде этих комплексных соединений не велика;

б) системы, содержащие комплексные соединения с органическими лигандами. Такие комплексные соединения характеризуются большими значениями молярных коэффициентов в максимумах полос поглощения, достигающими величины $n \cdot 10^5$. Очень важным является наличие изменений в спектральных свойствах вещества (реагента), выступающего в качестве лиганда, при комплексообразовании. Реагент имеет тем большую ценность, чем больше смещается положение максимума полосы его поглощения при образовании комплексного соединения.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Спектрофотометрия. Основные законы спектрофотометрии, их определение и общая характеристика.
2. Универсальность закона Бугера-Ламберта–Бера.
3. Оптическая плотность и пропускание, их взаимосвязь. Физический смысл молярного коэффициента поглощения.
4. Область линейности функции $A=f(c)$. Истинные и кажущиеся отклонения, физические и химические причины отклонения от линейности функции $A=f(c)$.
5. Применение законов светопоглощения при проведении количественных исследований.
6. Метрологические характеристики спектрофотометрии. Способы повышения чувствительности и улучшения селективности методов. Оценка погрешности спектрофотометрических методов.
7. Основные этапы спектрофотометрического исследования: исследование реагента, исследование определяемого элемента, исследование фотометрируемого соединения.
8. Понятие фотометрической системы. Классификация фотометрических систем. Фотометрическая реакция.

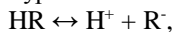
Глава 5. Применение спектрофотометрических методов для изучения физико-химических равновесий в растворах

При взаимодействии с электромагнитным излучением оптического диапазона вещества не претерпевают каких-либо химических изменений, химические связи в соединениях не разрушаются. Это позволяет использовать спектрофотометрические методы для определения состава комплексных соединений и изучения физико-химических равновесий в растворах. Все расчеты, количественно характеризующие физико-химические равновесия, выполненные по спектрофотометрическим данным, основаны на совместном применении закона действия масс и законов светопоглощения. Различия заключаются в математической обработке экспериментальных данных при изменяющихся условиях, влияющих на состояние равновесия.

Далее рассмотрим примеры спектрофотометрических методов, которые позволяют определять константы диссоциации органических соединений, состав, константы устойчивости и величины молярных коэффициентов поглощения комплексных соединений, а также термодинамические и кинетические характеристики процессов комплексообразования и окисления-восстановления.

Методы определения констант диссоциации органических соединений. Константы диссоциации органических соединений, обладающих слабыми кислотно-основными свойствами, могут быть определены спектрофотометрическими методами в тех случаях, когда соединения характеризуются поглощением в оптической области спектра и максимумы полос поглощения их недиссоциированных и диссоциированных форм не совпадают. Большинство методов позволяют рассчитать лишь кажущиеся константы диссоциации соединений, так как константы зависят от ионной силы раствора и лишь при бесконечном его разведении приближаются к истинным величинам. Истинные константы диссоциации органических соединений могут быть установлены двумя способами. Во-первых, путем дополнительного определения коэффициентов активности всех участников равновесного процесса. Во-вторых, методом экстраполяции значений кажущихся констант диссоциации, определенных при различной ионной силе, к ее нулевому значению.

Пусть органическое соединение, являющееся слабой кислотой, диссоциирует в соответствии с уравнением



тогда выражение для константы равновесия будет иметь вид

$$K = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (10),$$

где K – константа диссоциации кислоты.

При увеличении pH раствора равновесие смещается вправо. Увеличивается концентрация диссоциированной формы соединения. Концентрация недиссоциированной формы при этом будет уменьшаться. Соответственно, оптическая плотность раствора при длине волны характерной для поглощения диссоциированной формы соединения будет увеличиваться, а при длине волны, характерной для поглощения недиссоциированной формы – пропорционально уменьшаться. Поглощение раствора, содержащего диссоциированную и недиссоциированную формы соединения, может быть вычислено по формуле:

$$A_{см.}^{\lambda} = \varepsilon_{HR}^{\lambda} \ell c(1-x) + \varepsilon_{R^-}^{\lambda} \ell cx \quad (11),$$

где $A_{см.}^{\lambda}$ – оптическая плотность смеси, содержащей недиссоциированную (HR) и диссоциированную (R^-) формы соединения при длине волны λ ;

c – общая концентрация соединения, она является постоянной во всех опытах, моль/л;

$\varepsilon_{HR}^{\lambda}$ и $\varepsilon_{R^-}^{\lambda}$ – молярные коэффициенты поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм соединения при длине волны λ , моль⁻¹л см⁻¹;

ℓ – толщина поглощающего слоя раствора, см;

x – молярная доля диссоциированной формы соединения;

$(1-x)$ – молярная доля недиссоциированной формы соединения.

В зависимости от способа совместного решения уравнений (10) и (11), различают несколько вариантов определения кажущихся констант диссоциации соединений.

Расчетный способ. Выразим равновесные концентрации диссоциированной и недиссоциированной форм соединения в выражении константы (10) через общую концентрацию с учетом соответствующих долей (c , x и $(1-x)$), получим:

$$[H^+]cx = K_{HR}c(1-x) \quad (12).$$

Решим уравнение (12) относительно доли диссоциированной (x) или недиссоциированной ($1-x$) формы соединения

$$x = \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad \text{или} \quad (1-x) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}}$$

и подставим полученные выражения в основной закон светопоглощения, записанный для двухкомпонентной смеси (11). В результате получим

$$A_{см.}^{\lambda} = \varepsilon_{HR}^{\lambda} c \ell \frac{[H^{+}]}{[H^{+}] + K_{HR}} + \varepsilon_{R^{-}}^{\lambda} c \ell \frac{K_{HR}}{[H^{+}] + K_{HR}} \quad (13).$$

Заменяя в (13) $A_{HR}^{\lambda} = \varepsilon_{HR}^{\lambda} c \ell$ и $A_{R^{-}}^{\lambda} = \varepsilon_{R^{-}}^{\lambda} c \ell$ и преобразовав его относительно K_{HR} , получим выражение для расчета константы равновесия:

$$K = \frac{A_{см.}^{\lambda} - A_{HR}^{\lambda}}{A_{R^{-}}^{\lambda} - A_{см.}^{\lambda}} [H^{+}] \quad (14).$$

Для вычисления константы диссоциации данным способом необходимо экспериментально определить оптические плотности A_{HR}^{λ} , $A_{R^{-}}^{\lambda}$ и $A_{см.}^{\lambda}$ раствора исследуемого соединения, по крайней мере, при одном значении pH. Для этого готовят серию растворов с постоянной концентрацией исследуемого соединения, но с различными значениями pH и регистрируют их спектры поглощения в кювете с постоянной толщиной поглощающего слоя. По спектрам поглощения выбирают длину волны, при которой наблюдается наибольшее различие в оптических плотностях растворов, содержащих диссоциированную и недиссоциированную формы. При выбранной длине волны определяют значения A_{HR}^{λ} , $A_{R^{-}}^{\lambda}$ и $A_{см.}^{\lambda}$. Для определения $A_{см.}^{\lambda}$ используют раствор, имеющий промежуточное значение между теми, которые соответствуют A_{HR}^{λ} и $A_{R^{-}}^{\lambda}$. Найденные значения подставляют в формулу (14) и рассчитывают величину кажущейся константы диссоциации. Расчет повторяют для нескольких значений $A_{см.}^{\lambda}$ и pH. Проводят статистическую обработку результатов.

Этот метод может быть применен и для определения констант устойчивости комплексных соединений.

Графический способ. Способ основан на определении pH среды, отвечающей 50%-й диссоциации реагента, когда $pK_{HR} = \text{pH}$. Правомерность этого вытекает из несложных преобразований, подставив выражение

$$A_{см.}^{\lambda} = \frac{A_{R^{-}}^{\lambda} + A_{HR}^{\lambda}}{2}$$

в (14), получим

$$K_{HR} = \frac{A_{CM}^{\lambda} - A_{HR}^{\lambda}}{A_{R}^{\lambda} - A_{CM}^{\lambda}} [H^{+}] = \frac{A_{R}^{\lambda} - A_{HR}^{\lambda}}{A_{R}^{\lambda} - A_{HR}^{\lambda}} [H^{+}] = [H^{+}]$$

и, следовательно, $pK = pH$.

При определении константы диссоциации данным способом экспериментально регистрируют спектры поглощения ряда растворов с различными значениями pH. Определяют длину волны, соответствующую

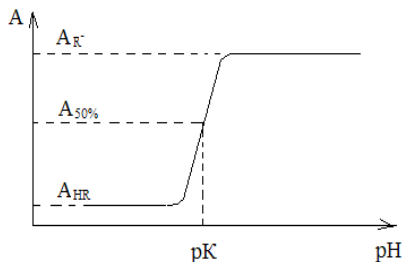


Рис. 29. Зависимость $A = f(pH)$

наибольшему изменению оптической плотности при диссоциации соединения. Затем измеряют оптические плотности растворов с различным значением pH при выбранной длине волны. Диапазон измерений должен включать области значений pH, в которых исследуемое соединение находится в диссоциированной и

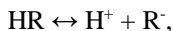
недиссоциированной формах. Далее, строят график зависимости $A = f(pH)$ (рис. 29). Зависимость должна содержать участок крутого подъема, который соответствует резкому изменению оптической плотности при незначительном изменении pH и горизонтальные участки с постоянным значением оптической плотности. Один из горизонтальных участков соответствует области нахождения в растворе соединения в недиссоциированной форме, а второй – области нахождения соединения в полностью диссоциированной форме для данной ступени диссоциации, если кислота является многоосновной. Область резкого изменения оптической плотности соответствует равновесному существованию обеих форм при данном значении pH. Перпендикуляр, проведенный из середины участка крутого подъема на ось абсцисс, соответствующий 50 %-й диссоциации реагента, дает значение обратного логарифма константы диссоциации исследуемого соединения по соответствующей ступени.

Данный способ может быть применен для многоосновных слабых кислот. Его применение возможно в тех случаях, когда значения ступенчатых констант диссоциации кислот достаточно сильно различаются и полосы поглощения различных форм диссоциации соединения максимально удалены в спектре, или значительно

различаются величины молярных коэффициентов поглощения этих форм.

Метод Комаря. Метод является универсальным. Его можно применять в тех случаях, когда практически невозможно получить точные значения оптических плотностей различных форм диссоциирующего соединения из-за наложения спектров поглощения. Метод не требует предварительного определения молярных коэффициентов светопоглощения различных форм соединения.

Константа диссоциации соединения, диссоциирующего в соответствии с уравнением



после незначительных преобразований, будет иметь вид

$$K_{HR} = \frac{[H^+][R^-]}{c - [R^-]}, \quad (15)$$

где $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л;

$[R^-]$ – равновесная концентрация диссоциированной формы соединения, моль/л;

c – общая концентрация соединения, моль/л.

Согласно основному закону светопоглощения

$$A_{см.} = \varepsilon_{HR}l(c - [R^-]) + \varepsilon_Rl[R^-], \quad (16)$$

где ε_{HR} и ε_R – молярные коэффициенты светопоглощения кислотной и основной форм соединения;

l – толщина поглощающего слоя.

Решая совместно уравнения (15) и (16) относительно $[R^-]$, получим уравнение с тремя неизвестными K_{HR} , ε_R и ε_{HR}

$$A_{см.}K_{HR} - K_{HR}\varepsilon_Rcl = [H^+]\varepsilon_{HR}cl - [H^+]A \quad (17).$$

Применяя уравнение (17) к данным трех опытов получим систему из 3-х уравнений с тремя неизвестными. Решение такой системы позволит найти каждую из неизвестных величин

$$K_{HR} = \frac{([H]^i - [H]^k)(A^i[H]^i - A^n[H]^n) - ([H]^j - [H]^n)(A^i[H]^i - A^k[H]^k)}{(A^i - A^k)([H]^i - [H]^n) - (A^i - A^n)([H]^i - [H]^k)}$$

$$\varepsilon_{HR} = \frac{1}{c\ell} \cdot \frac{(A^i - A^k)(A^i[H]^i - A^n[H]^n) - (A^i - A^n)(A^i[H]^i - A^k[H]^k)}{(A^i - A^k)([H]^i - [H]^n) - (A^i - A^n)([H]^i - [H]^k)}$$

$$\varepsilon_R = \frac{A^i A^k [H]^n ([H]^i - [H]^k) + A^k A^n [H]^i ([H]^k - [H]^n) - A^i A^n [H]^k ([H]^i - [H]^n)}{c\ell ([H]^i - [H]^k)(A^i[H]^i - A^n[H]^n) - ([H]^i - [H]^n)(A^i[H]^i - A^k[H]^k)},$$

где i, n, k – номера опытов.

Если выбрать участок спектра, на котором поглощает только одна из равновесных форм соединения, то расчеты упрощаются. Например, если при выбранной длине волны поглощает только основная форма соединения R^- , то

$$\varepsilon_{HR} = 0 \text{ и } A = \varepsilon_R \ell [R^-] \text{ или } [R^-] = \frac{A}{\varepsilon_R \ell}.$$

Подставив полученное выражение концентрации $[R^-]$ в уравнение константы диссоциации, получим уравнение с двумя неизвестными K_{HR} и ε_R :

$$K_{HR} = \frac{[H] \frac{A}{\varepsilon_R \ell}}{c - \frac{A}{\varepsilon_R \ell}}.$$

Решение этого уравнения по данным двух опытов даст расчетные формулы для величин K_{HR} и ε_R :

$$K_{HR} = \frac{A^i [H]^i - A^k [H]^k}{A^k - A^i}$$

$$\varepsilon_R = \frac{A^i A^k ([H]^i - [H]^k)}{c \ell (A^i [H]^i - A^k [H]^k)}.$$

Метод Комаря можно использовать для спектрофотометрического определения рН растворов. Зная величины K_{HR} , ε_R и начальную концентрацию соединения c_R , по измеренной величине оптической плотности можно вычислить равновесную концентрацию ионов $[H^+]$.

Практически при реализации этого метода готовят несколько растворов с постоянной концентрацией соединения c_{HR} и различными значениями рН и измеряют их оптические плотности при выбранной длине волны.

Методы определения состава комплексных соединений. Существует достаточно большое количество спектрофотометрических методов определения состава комплексных соединений в растворах. Надо отметить, что чаще под определением состава комплексного соединения понимают определение элементарного соотношения комплексообразователь : лиганд в комплексе. Многие методы одновременно позволяют оценить величины констант устойчивости комплексных соединений.

Метод Остромысленского-Жоба (метод изомольных серий, непрерывных изменений). Метод основан на определении отношения изомольных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения.

Кривая зависимости выхода комплексного соединения от состава раствора характеризуется экстремальной точкой. Эта точка отвечает максимально возможной концентрации комплекса, образующегося по реакции



а ее положение (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами по формуле

$$x_{\text{макс}} = \frac{c_R}{c_M + c_R} = \frac{n}{m + n},$$

где c_M и c_R — начальные концентрации реагирующих компонентов М и R.

В процессе определения готовят растворы компонентов М и R одинаковой молярной концентрации и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 1:9 до 9:1), сохраняя постоянными общий объем приготавливаемых растворов, величины их ионной силы и рН. При этом суммарное число молей обоих компонентов в объеме смеси всегда остается постоянным. Буферный раствор для поддержания постоянного значения рН среды подбирают так, чтобы между компонентами изомолярной серии и буферной смеси отсутствовало комплексообразование. Регистрируют оптические плотности растворов изомолярной серии при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения комплексного соединения или близкой к ней. Строят график зависимости оптической плотности от соотношения концентраций или объемов компонентов изомолярной серии

$$A = f\left(\frac{c_R}{c_M + c_R}\right) = f\left(\frac{n}{m + n}\right).$$

Определяют

положение максимума поглощения на изомолярной кривой. Максимальным поглощением будет обладать раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим. Поэтому объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ. Если максимум поглощения на изомолярной кривой нечеткий, то для определения его положения применяют экстраполяцию - через начальные точки обеих ветвей кривой проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения этих прямых соответствует экстремальной точке на изомолярной кривой (рис. 30).

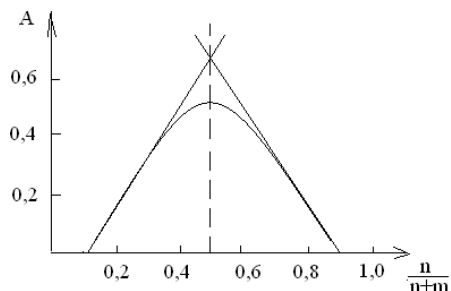


Рис. 30. Пример определения соотношения компонентов в комплексном соединении методом изомолярных серий

Если на графике $A = f\left(\frac{c_R}{c_M + c_R}\right) = f\left(\frac{n}{m+n}\right)$ положения максимумов

совпадают для различных концентраций анализируемых изомолярных серий, то это свидетельствует о постоянстве состава комплексного соединения. Метод изомолярных серий не является универсальным. Он применим только при следующих условиях:

- химическая реакция между реагирующими веществами протекает строго по рассматриваемому уравнению и не осложняется никакими побочными процессами, например, протолизом, ассоциацией и т. п.;
- в системе образуется только одно комплексное соединение;
- ионная сила растворов изомолярной серии сохраняется постоянной.

Рассмотрим пример определения соотношения комплексообразователь : лиганд в системе $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ - 2,2'-Dipy – бутанол-1. Предварительно были исследованы спектральные свойства растворов трифторацетата неодима в бутаноле-1, 2,2'-дипиридила (2,2'-Dipy) в бутаноле-1 и системы $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ - 2,2'-Dipy-бутанол-1. Установлено, что первый раствор прозрачен в области длин волн 200 – 320 нм при толщине поглощающего слоя 1,00 см. В спектре второго раствора обнаружена полоса поглощения с максимумом в области 280 нм, отнесенная к $\pi \rightarrow \pi^*$ - электронному переходу 2,2'- дипиридила. В спектре третьего раствора присутствовала дополнительная полоса поглощения с максимумом в области 309 нм. Выявлено, что при увеличении соотношения Nd(III):2,2'-Dipy , при постоянной концентрации 2,2'-дипиридила, интенсивность вновь появившейся

полосы увеличивается, а интенсивность полосы поглощения в области 280 нм уменьшается (рис. 31). Полученный результат позволил сделать вывод о принадлежности полосы в области 309 нм к поглощению связанного в комплексное соединение 2,2'-дипиридила. На основании анализа полосы комплексного соединения выбрана длина волны фотометрирования (309 нм) для дальнейшего определения характеристик комплексного соединения.

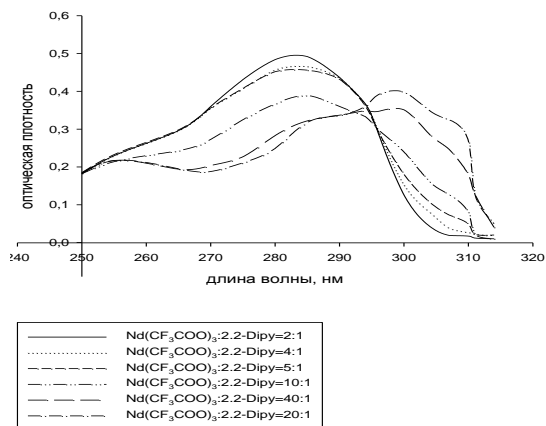


Рис. 31. УФ-спектры поглощения системы $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ - 2,2'-Dipy - бутанол-1

Для исследования соотношения $\text{Nd}(\text{III}) : 2,2'\text{-Dipy}$ в комплексном соединении были подготовлены исходные растворы трифторацетата неодима и 2,2'-дипиридила в бутаноле-1 с концентрацией $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л каждый. Из этих растворов подготовлена изомолярная серия с соотношением веществ от 1 : 9 до 9 : 1. Для этого в девять пробирок были отобраны аликвоты исходных растворов от 1,00 до 9,00 и от 9,00 до 1,00 миллилитров каждого. Общий объем всех смесей и суммарная концентрация компонентов в растворах изомолярной серии оставались постоянными.

Табл. 4. Оптические плотности растворов при различных соотношениях Nd(III):2,2'-Dipy (бутанол-1, 309 нм)

соотношение Nd(III): 2,2'- Dipy	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9
молярная доля 2,2'-Dipy	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
\bar{A}_{309}	0.093	0.128	0.158	0.185	0.204	0.190	0.170	0.155	0.135

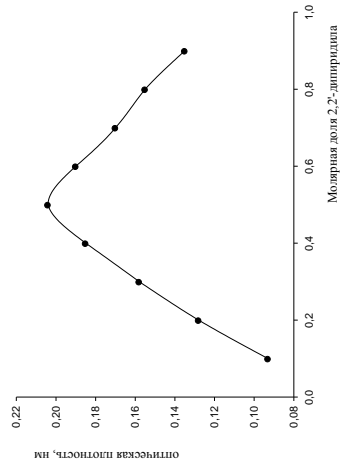


Рис. 32. Зависимость оптической плотности от молярной доли 2,2'-дипиридила, система Nd(CF₃COO)₃ - 2,2'-Dipy – бутанол-1, 309 нм

Была зарегистрирована оптическая плотность растворов изомолярной серии при выбранной длине волны (табл. 4) и построена зависимость $A = f\left(\frac{n}{m+n}\right)$, где n и m – доли или объемы компонентов в каждом растворе (рис. 32).

Исходя из положения максимума на зависимости, сделан вывод о присутствии в растворе комплексного соединения с соотношением Nd(III):2,2'-Dipy, равным 1 : 1.

Метод изобестической точки. Метод применяют при определении состава прочных мооядерных комплексных соединений. Если при протекании реакции комплексообразования в соответствии с уравнением $M + nR \leftrightarrow MR_n$ поглощают все три компонента, то на спектрах поглощения растворов изомолярной серии присутствует две изобестические точки, соответствующие отношениям

$$\frac{c_R}{c_M + c_R} > \frac{n}{n+1} \text{ и } \frac{c_R}{c_M + c_R} < \frac{n}{n+1}.$$

В этих точках суммарное поглощение всех компонентов раствора не зависит от их концентрации в смеси и равно постоянной величине

$$A = A_{MR_n} + A_M + A_R = const.$$

Если в системе поглощают два компонента – реагент и комплекс, то в спектрах растворов изомолярных серий имеется только одна изобестическая точка, расположенная при $\frac{c_R}{c_M + c_R} > \frac{n}{n+1}$. Состав

изомолярного раствора, кривая поглощения которого проходит через эту точку и имеет наибольшую величину поглощения в максимуме полосы комплексного соединения, отвечает составу комплекса.

Зависимость оптической плотности от состава раствора изомолярной серии при длине волны изобестической точки выражается двумя прямыми линиями. Точка пересечения этих прямых определяет состав комплексного соединения. Абсцисса точки пересечения соответствует

$$\frac{c_R}{c_M + c_R} = \frac{n}{n+1}.$$

Состав изомолярного раствора, отвечающий точке пересечения, соответствует составу, для которого кривая поглощения $A = f(\lambda)$ имеет наибольшую величину максимума поглощения образующегося комплекса. При исследовании прочных комплексных соединений,

прямые зависимостей $A = f(\frac{c_R}{c_M + c_R})$ строить необязательно. Состав

комплексного соединения будет отвечать составу раствора, при котором изобестическая точка перестает существовать.

Метод отношения наклонов (метод Гарвея – Меннинга). Метод Гарвея и Меннинга применяют для исследования реакций, в результате которых образуется один достаточно прочный комплекс. Чаще всего такие реакции происходят между двумя бесцветными компонентами М и R и сопровождаются образованием окрашенного продукта M_mR_n



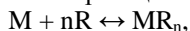
В процессе эксперимента анализируют две серии растворов. В первой серии начальная концентрация реагента c_R сохраняется постоянной и значительно большей, чем концентрация компонента М, которая берется различной, $c_R \gg c_M$. Из-за большого избытка реагента R можно считать, что компонент М будет целиком переходить в комплексное соединение, концентрация которого составит c_M/m . Зарегистрировав оптическую плотность для каждой концентрации c_M , получают графическую зависимость $A_1 = k_1 c_M/m$, где k_1 — коэффициент пропорциональности, и находят угловой коэффициент этой прямой $b_1 = k_1/m$. Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента М (c_M) и изменяя концентрацию реагента R, при аналогичных условиях получают графическую зависимость $A_2 = k_2 c_R/n$ и находят угловой коэффициент прямой $b_2 = k_2/n$. Применив основной закон светопоглощения к выражениям оптической плотности A_1 и A_2 , получают уравнения

$$A_1 = k_1 c_M/m = b_1 c_M = \varepsilon \ell c_M/m$$

$$A_2 = k_2 c_R/n = b_2 c_R = \varepsilon \ell c_R/n$$

Из уравнений находят $b_1 = \varepsilon \ell/m$ и $b_2 = \varepsilon \ell/n$. Разделив одно равенство на другое, получают отношение угловых коэффициентов, которое равно отношению стехиометрических коэффициентов в формуле комплекса $b_1/b_2 = n/m$.

Метод прямой линии (метод Асмуса). Метод применим для определения состава непрочных мономерных комплексных соединений при отсутствии поглощения исходных компонентов. Из сочетания законов действия масс и основного закона светопоглощения, примененных к реакции комплексообразования



получены зависимости:

$$\frac{1}{V_R^n} = \frac{AB}{K} \frac{1}{m_A} - \frac{B}{K}$$

$$m_A = \frac{A}{\ell} = \frac{A}{1 + \frac{K}{B} \frac{1}{V_R^n}} = \frac{c_M V_M \varepsilon_{MR_n}}{V(1 + \frac{KV_R^n}{c_R^n V_R^n})},$$

где A и B постоянные для данной серии растворов; K – константа нестойкости комплексного соединения; n – стехиометрическое отношение компонентов в составе комплексного соединения; V_R – объем реагента R , добавленный к постоянному объему V_M компонента M ; c_M и c_R – исходные концентрации компонентов M и R ; V – постоянный общий объем анализируемых растворов; m_A – модуль оптической плотности, он равен $m_A = \frac{A}{\ell}$.

Стехиометрическое отношение реагирующих компонентов определяют графическим способом. По оси ординат откладывают величину $\frac{1}{V_R^n}$, а по оси абсцисс соответствующее ей значение $\frac{1}{m_A}$. Для каждого случая, задавая коэффициент n , получают набор кривых в координатах $\frac{1}{V_R^n} - \frac{1}{m_A}$. Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией (рис. 33).

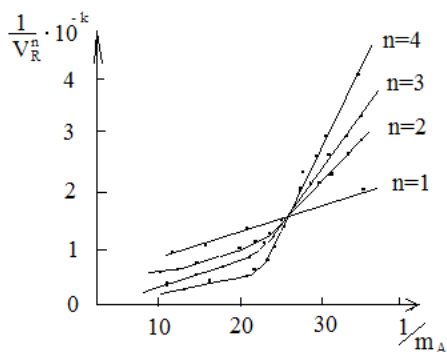


Рис. 33. Пример определения соотношения комплексобразователь : лиганд методом Асмуса

Практически, к постоянному объему исходного раствора компонента M (V_M) с концентрацией c_M прибавляют объемы раствора реагента (V_R) с концентрацией c_R и доводят общий объем раствора до постоянного значения V . Регистрируют величины оптических плотностей растворов, рассчитывают $m_A = \frac{A}{\ell}$ и строят графические

зависимости $\left(\frac{1}{V_R^n}\right) = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$ для различных задаваемых величин n , равных 1; 2; 3; ... Выбирают прямолинейную зависимость и определяют n .

Метод Асмуса позволяет:

- определять состав комплексного соединения при неточно определенных или неизвестных концентрациях исходных растворов реагирующих веществ;
- работать с загрязненными препаратами, при условии, что примеси не образуют комплексных соединений с участниками основной реакции.

Метод Бенга – Френча. Метод основан на установлении логарифмической зависимости между концентрацией комплексного соединения MR_n и переменной концентрацией одного из компонентов, например, C_R .

Для реакции, протекающей в соответствии с уравнением



константа равновесия, она же константа устойчивости комплексного соединения, будет иметь вид

$$K = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}.$$

Логарифмирование выражения константы равновесия и несложные преобразования приводят к уравнению прямой (18)

$$\lg K = \lg \frac{[MR_n]}{[M][R]^n},$$

$$\lg K = \lg [MR_n] - \lg [M] - n \lg [R],$$

$$\lg [MR_n] = \lg K [M] + n \lg [R] \quad (18).$$

Предполагая, что равновесная концентрация комплексного соединения пропорциональна оптической плотности раствора в полосе поглощения комплексного соединения, а комплексообразователь полностью связан в комплексное соединение, так как концентрация реагента при приготовлении растворов взята в избытке, имеем

$$[MR_n]=A, [R] = c_R, [M] = c_M,$$

где c_R – общая концентрация реагента, c_M – общая концентрация комплекссообразователя.

Полученное выражение (18) запишем в виде

$$\lg A = \lg K \cdot c_M + n \lg c_R \quad (19).$$

Выражение (19) является уравнением прямой линии, связывающей оптическую плотность с концентрацией компонента раствора, взятого в избытке.

Практически смешивают растворы реагирующих компонентов таким образом, чтобы начальная концентрация компонента М – c_M была постоянной, а концентрация реагента R – c_R непрерывно возрастала, или наоборот. Общий объем смеси при этом должен оставаться неизменным. Измерив оптическую плотность приготовленных растворов в полосе поглощения комплексного соединения, строят график логарифмической зависимости оптической плотности от переменной концентрации компонента, взятого в избытке

$$- \lg A = f(- \lg c_R)$$

В первом приближении угловой коэффициент этой прямой принимают численно равным значению n . Метод не учитывает концентрацию реагирующих компонентов в составе комплекса MR_n . Его можно применять при условии, что концентрация компонентов во всех опытах значительно превосходит концентрацию образующегося комплексного соединения C_K , то есть $C_R \gg nC_K$ и $C_M \gg C_K$.

Соблюдение следующих условий в наибольшей степени приблизит экспериментально определенный стехиометрический коэффициент n к истинному значению:

- малое значение константы устойчивости комплексного соединения;
- небольшое абсолютное значение постоянной начальной концентрации компонента – тем меньше, чем больше значение константы устойчивости комплекса;
- незначительный избыток реагента R по сравнению с компонентом М.

По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, определяют величину свободного члена в уравнении (19) и рассчитывают оценочное значение константы устойчивости комплексного соединения.

Метод молярных отношений (метод насыщения). Сущность метода насыщения заключается в установлении зависимости величины

оптической плотности A или ΔA от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента. На рис. 34 приведен вид зависимостей для устойчивого и неустойчивого комплексных соединений. Точка перегиба на зависимостях соответствует отношению стехиометрических коэффициентов, которые равны отношению концентраций реагирующих компонентов в точке стехиометричности. Если точка излома на кривой насыщения наблюдается нечетко, ее определяют экстраполяцией прямолинейных участков кривой до их пересечения.

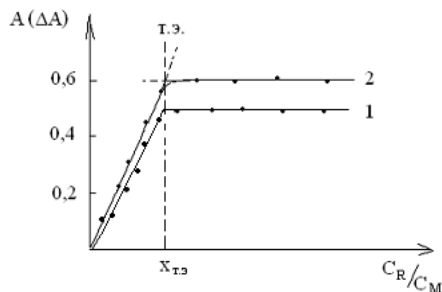


Рис. 34. Кривые насыщения: 1- для прочного комплексного соединения; 2- для непрочного комплексного соединения

При исследовании простейших реакций типа



стехиометрические коэффициенты можно определить аналитическим путем. Рассмотрим примеры двух аналитических способов определения стехиометрических коэффициентов:

Способ 1. Способ основан на использовании предельных значений оптической плотности растворов с переменной концентрацией одного из компонентов – участников реакции образования комплексного соединения. Практически исследуют зависимость оптической плотности растворов от переменной концентрации одного из компонентов, например, компонента R, при постоянной концентрации второго компонента (M). Находят искомое предельное значение оптической плотности A_{np} . Повторяют опыт, зафиксировав концентрацию компонента R и изменяя концентрацию компонента M, определяют предельное значение оптической плотности A'_{np} .

Стехиометрические коэффициенты m и n находят из отношения величин кажущихся молярных коэффициентов светопоглощения

$$n = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{A_{np.}/c_M \ell}{A'_{np.}/c_R \ell} \text{ и } m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{A'_{np.}/c_R \ell}{A_{np.}/c_M \ell}.$$

При проведении измерений при одинаковой толщине поглощающего слоя стехиометрические коэффициенты равны

$$n = \frac{A_{np.} \cdot c_R}{A'_{np.} \cdot c_M} \text{ и } m = \frac{A'_{np.} \cdot c_R}{A_{np.} \cdot c_M},$$

где ε и ε' - кажущиеся молярные коэффициенты поглощения при $c_M = const$ и $c_R = const$, соответственно.

Способ 2. Способ основан на анализе кривой насыщения. Если кривая насыщения выражается двумя пересекающимися прямыми, то соотношение c_R/c_M , отвечающее точке насыщения, находят совместным решением уравнений

$$A = k_{yзл.} x \text{ и } A = A_{\max.},$$

где $k_{yзл.}$ - угловой коэффициент прямой, проходящей через начало координат; $A_{\max.}$ - наибольшее значение оптической плотности при полном насыщении; x переменная концентрация реагента, или c_R/c_M .

При поглощении всех трех компонентов системы в уравнения вместо A подставляют разность оптических плотностей ΔA .

Методы определения констант устойчивости комплексных соединений и молярных коэффициентов поглощения. Молярный коэффициент поглощения (ε) характеризует чувствительность фотометрического определения, он зависит от природы вещества, длины волны излучения, температуры, но не зависит от концентрации вещества и от толщины поглощающего слоя. Размерность величины ε определяется из основного закона светопоглощения $\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c}$, она

равна [моль⁻¹·л·см⁻¹]. При записи значений молярного коэффициента поглощения размерность обычно не указывают.

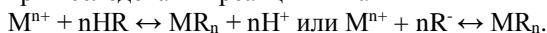
При определении истинного молярного коэффициента поглощения должны быть соблюдены следующие условия:

- выдержана строгая монохроматичность излучения;
- в растворе должен существовать только один тип частиц, поглощающих излучение при данной длине волны;
- концентрация поглощающих частиц в растворе должна быть однозначно установлена;

- в растворе должно отсутствовать взаимодействие частиц данного типа с какими-либо посторонними компонентами и с растворителем.

Все перечисленные условия соблюдения достаточно сложно, поэтому, чаще всего, экспериментально определяют усредненный молярный коэффициент поглощения, его называют кажущимся молярным коэффициентом поглощения. Рассмотрим некоторые примеры его определения.

Метод Комаря. Метод является универсальным. Он позволяет достаточно точно определять молярные коэффициенты поглощения, константы устойчивости комплексных соединений и константы диссоциации слабых электролитов. Метод основан на решении уравнения с двумя неизвестными для двух или более опытов. Он предполагает знание типа реакции или состава комплексного соединения, которые должны быть установлены независимым путем. Применяется при исследовании реакций типа



Метод может быть реализован аналитическим или графическим способом. При реализации метода *аналитическим способом* готовят ряд растворов с постоянной концентрацией ионов водорода c_H и стехиометрическим отношением реагирующих компонентов $c_{HR}/c_M = n$. Затем измеряют оптические плотности полученных растворов при выбранной длине волны λ . Выражение для константы равновесия процессов комплексообразования, соответствующих приведенным выше уравнениям, в конечном итоге будет иметь следующий вид

$$K_p = \frac{c_H^n c_K}{(c_M - c_K)^{n+1} n^n}, \quad (20)$$

где K_p – константа равновесия реакции, для реакции комплексообразования – константа устойчивости комплексного соединения; c_H – концентрация ионов водорода, моль/л; c_K – концентрация комплексного соединения, моль/л; c_M – концентрация комплексообразователя, моль/л; $(c_M - c_K)$ – избыточная концентрация реагента, моль/л; n – соотношение c_{HR}/c_M .

Оптическая плотность раствора, при условии поглощения при выбранной длине волны λ только комплексного соединения и одного из реагирующих компонентов, например, реагента HR , будет выражаться уравнением:

$$A = n(C_M - C_K)\varepsilon_R\ell + \varepsilon_K C_K\ell, \quad (21)$$

где A – оптическая плотность раствора в максимуме полосы поглощения комплексного соединения; ε_R и ε_K – молярные коэффициенты поглощения реагента и комплексного соединения, соответственно, моль⁻¹·л·см⁻¹; ℓ – толщина поглощающего слоя, см.

Подставив значение c_K из уравнения (21) в (20) для i - и j -го значений концентрации компонента M и разделив полученные выражения одно на другое, получим:

$$\frac{C_i \ell \varepsilon_K - A_i}{C_j \ell \varepsilon_K - A_j} = \left(\frac{A_i - n \varepsilon_R \ell C_i}{A_j - n \varepsilon_R \ell C_j} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

Полагая, что

$$\frac{C_i}{C_j} = b \quad \text{и} \quad \left(\frac{A_i - n \varepsilon_R \ell C_i}{A_j - n \varepsilon_R \ell C_j} \right)^{\frac{1}{n+1}} = B$$

получим формулу для вычисления молярного коэффициента поглощения комплексного соединения

$$\varepsilon_K = \frac{1}{\ell} \left(\frac{A_i}{C_i} + B \frac{A_i - b A_j}{C_i (b - B)} \right)$$

Если при выбранной длине волны поглощает только комплексное соединение, то выражение для определения коэффициента B примет вид

$$B = (A_i / A_j)^{\frac{1}{n+1}}.$$

Измерения оптических плотностей для i - и j -го значений концентрации следует проводить при строго одинаковых условиях (рН раствора, длина волны, толщина слоя, температура, ионная сила). Таким образом, из данных, полученных для любой пары растворов определяется значение ε_K , а затем и значение константы равновесия K_R . Концентрацию комплекса c_K вычисляют по рассчитанному значению ε_K из уравнения (21).

Результат является вполне удовлетворительным для непрочных комплексных соединений. При исследовании прочных комплексов для повышения точности используют разные соотношения c_i/c_j , разбавляют раствор в пределах сохранения ε_K , уменьшают выход комплекса понижением рН при работе со слабыми кислотами.

Графическое применение метода Комаря впервые было предложено В. Н. Толмачевым. Преобразовав выражение константы равновесия, Толмачев вывел уравнение

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_K} + Q \frac{1}{n^{n+1} \sqrt[n]{A^n}}$$

где ε' – кажущийся молярный коэффициент поглощения;

$$Q - \text{в условиях опытов постоянная величина, } Q = \left[\frac{c_H^n l^n}{n^n \varepsilon_K K_P} \right]^{\frac{1}{n+1}}.$$

В координатах $1/\varepsilon' - 1/\sqrt[n+1]{A^n}$ уравнение Толмачева описывает прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/\varepsilon_K$. При определении ε_K и K_P , как и в аналитическом варианте метода, измеряют оптические плотности растворов с различными концентрациями реагирующих компонентов, но при их постоянном стехиометрически требуемом соотношении. По данным измерений оптической плотности растворов строят график в координатах $c \cdot \ell / A - 1/\sqrt[n+1]{A^n}$. По графику находят ε_K , а затем, определив угловой коэффициент прямой ($b = Q$), рассчитывают константу равновесия по уравнению

$$K_P = \frac{C_H^n \ell^n}{n^n \varepsilon_K Q^{n+1}} = \left(\frac{C_H \ell}{n} \right)^n \frac{1}{\varepsilon_K b^{n+1}}.$$

Для расчетов применяют метод наименьших квадратов, например, не проводя построения прямой, искомые величины могут быть найдены из выражений

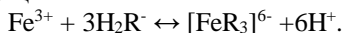
$$\frac{1}{\varepsilon_K} = \frac{\sum \left[\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i \sum (C \cdot \ell / A)_i \right] - \sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i \sum \left[\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i (C \cdot \ell / A)_i \right]}{m \sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i^2 - \left[\sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i \right]^2}$$

$$Q = \frac{m \sum \left[\left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i (C \cdot \ell / A)_i \right] - \sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i \sum (C \cdot \ell / A)_i}{m \sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i^2 - \left[\sum \left(\frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}} \right)_i \right]^2},$$

где c – концентрация комплексообразователя, моль/л;

m – количество исследованных растворов.

Пример: Рассчитать молярный коэффициент поглощения и константу устойчивости сульфосалицилатного комплекса железа (III), образующегося по реакции



Данные зависимости $A = f(C)$, где C – концентрация железа (III), [моль/л], зарегистрированные при $\lambda = 430$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2,00 см приведены в таблице 5. рН растворов равен 8,00, константы диссоциации сульфосалициловой кислоты $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $K_3 = 1,8 \cdot 10^{-12}$.

Табл. 5. Концентрации растворов и результаты их фотометрирования, 430 нм, 2,00 см

$C_{Fe} \cdot 10^5$, моль/л	2,30	4,00	6,60	8,00	10,0	12,0	16,0
\overline{A}	0,080	0,18	0,36	0,50	0,64	0,80	1,10

Решение:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_K} + Q \frac{1}{\sqrt[n+1]{A^n}}$$

$$K_P = \frac{C_H^n \ell^n}{n^n \varepsilon_K Q^{n+1}} = \left(\frac{C_H \ell}{n} \right)^n \frac{1}{\varepsilon_K b^{n+1}},$$

$$\beta_k = \frac{K_P}{K_D^3}$$

В соответствии с уравнением и исходными данными $n = 3$, $c_H = 1,00 \cdot 10^8$ моль/л, $\ell = 2,00$ см, $K_d = K_2 \cdot K_3$.

По данным таблицы методом наименьших квадратов рассчитываем значения $\frac{1}{\varepsilon_k}$ и Q .

$$\frac{1}{\varepsilon_K} = \frac{\sum \left[\left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)^2 \sum (c \cdot \ell / A_i) \right] - \sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)_i \sum \left[\left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right) (c \cdot \ell / A_i) \right]}{7 \sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)^2 - \left[\sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)_i \right]^2} =$$

$$= \frac{68,0 \cdot 254 \cdot 10^{-5} - 17,6 \cdot 774 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 68,0 - 308} = 2,20 \cdot 10^{-4}.$$

$$Q = \frac{7 \cdot \sum \left[\left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right) (c \cdot \ell / A_i) \right] - \sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)_i \sum (c \cdot \ell / A_i)}{7 \cdot \sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)^2 - \left[\sum \left(\frac{1}{A_i^{3/4}} \right)_i \right]^2} =$$

$$= \frac{7 \cdot 774 \cdot 10^{-5} - 17,6 \cdot 254 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 68,0 - 308} = 5,66 \cdot 10^{-5}.$$

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2,20 \cdot 10^{-4}} = 4,55 \cdot 10^3$$

$$K_p = \left(\frac{1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 2,00}{3} \right)^3 \cdot \frac{1}{4,55 \cdot 10^3 (5,66 \cdot 10^{-5})^4} = 6,37 \cdot 10^{-12}.$$

$$\beta_k = \frac{6,37 \cdot 10^{-12}}{(1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-12})^3} = 4,0 \cdot 10^{32}.$$

Ответ: $4,55 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$; $4,0 \cdot 10^{32}$.

Метод Адамовича. Метод основан на использовании кривой насыщения и применяется для анализа достаточно прочных комплексов. Сущность метода заключается в выражении опытной кривой насыщения соответствующим аппроксимирующим уравнением, решение которого позволяет определить состав, константу устойчивости и молярный коэффициент поглощения комплексного соединения.

При реализации метода приготавливают серию растворов, в которых концентрация одного из компонентов, например, реагента c_R , остается неизменной, а концентрация второго компонента (c_M) увеличивается от опыта к опыту. Измеряют оптическую плотность растворов или отклонение ее от аддитивности ΔA , строят кривую насыщения в координатах A (ΔA) — c_M/c_R . Опыты проводят при постоянном значении pH раствора, обеспечивающем максимальный переход компонента M в комплексное соединение MR_n .

Полученную кривую насыщения выражают уравнением гиперболы второго порядка, проходящей через начало координат

$$ay^2 - 2(b+x)y - 2cx = 0, \quad (22)$$

где $y = A$ (ΔA); $x = c_M$.

Методом наименьших квадратов рассчитывают параметры a , b и c уравнения гиперболы.

$$a \sum y^4 - 2b \sum y^3 + 2c \sum xy^2 - 2 \sum xy^3 = 0$$

$$a \sum y^3 - 2b \sum y^2 + 2c \sum xy - 2 \sum xy^2 = 0$$

$$a \sum xy^2 - 2b \sum xy + 2c \sum x^2 - 2 \sum x^2 y = 0,$$

где x — переменная концентрация комплексообразователя, c_M ; y — оптическая плотность A (или ΔA).

Определив параметры гиперболы, по уравнению (22) вычисляют для всех концентраций $x = c_M$ величины $y = A$ (ΔA) и сопоставляют их с опытными данными. Если расхождение между ними укладывается в пределы приборной погрешности, то выражение опытной кривой насыщения уравнением гиперболы можно считать обоснованным.

Если A или ΔA линейно связана с концентрацией образующегося комплекса MR_n , то параметр b уравнения гиперболы можно использовать для определения стехиометрического коэффициента n в комплексном соединении MR_n . При достаточно высокой прочности комплекса значение параметра b практически равно концентрации реагента R , стехиометрически связанной с постоянной концентрацией компонента M . Поэтому $n = c_R/c_M = c_R/b$. Критерием правомерности применения этого приема является неравенство $\frac{K}{c_R^n} \leq 0,02$, где K –

константа нестойкости комплекса.

Если неравенство не выполняется, то параметр b нельзя использовать для определения состава комплекса.

Параметр c , равный предельному значению оптической плотности A_{np} (или ΔA_{np}), позволяет определить молярный коэффициент поглощения комплекса ε_K , (или $\Delta\varepsilon$): $\varepsilon_K = A_{np}n/(lc_R) = cn/(lc_R)$.

Важным преимуществом этого приема является возможность расчета ε_K в тех случаях, когда предельное значение оптической плотности A_{np} в условиях опыта не достигается.

Следующей стадией является определение константы нестойкости комплексного соединения. Для каждого опыта серии по формуле $c_K = \Delta A/[l(\varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_R)]$ находят концентрацию образовавшегося комплекса и рассчитывают значение константы нестойкости по уравнению

$$K = (c_M - c_K)(c_R - nc_K)^n \alpha_M \alpha_R^n / c_K.$$

Стабильность значения K подтверждает правильность определения стехиометрического коэффициента n .

Метод применяют для исследования, главным образом, мооядерных комплексных соединений. В случае образования окрашенного комплекса, метод можно использовать в условиях полимеризации бесцветного компонента M . Однако область применения этого метода ограничена системами, где образуются достаточно прочные комплексы (со степенью связанности не менее 98%) и отсутствует ступенчатое комплексообразование.

Метод Клотца. Метод применим для определения значений ε_K и β_K умеренно прочных комплексных соединений в условиях, когда поглощают все компоненты системы. Он требует предварительного определения состава комплексного соединения и молярных коэффициентов поглощения исходных веществ. Для реакции



суммарная оптическая плотность аддитивно складывается из составляющих $A_{cm} = A_K + A_M + A_R$. Если концентрация комплексного

соединения c_K , пропорциональна A , то при постоянной концентрации c_K и переменной c_M , когда $c_M \gg c_R$, степень комплексообразования равна

$$\chi = (A_{c_M} - \varepsilon_R c_R \ell) / [c_R \ell (\varepsilon_K - m \varepsilon_M - n \varepsilon_R)].$$

Условная константа устойчивости комплексного соединения может быть рассчитана по уравнению

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - m C_K)^m (C_R - n C_K)^n} = \frac{\chi C_R}{(C_M - m \chi C_R)^m (C_R - n \chi C_R)^n} = \frac{\chi}{(C_M - m \chi C_R)^m (1 - n \chi)^n C_R^{n-1}}$$

Значение ε_K определяется из экспериментальных данных при $c_R = const$ в условиях большого избытка c_M ($c_M \gg c_R$):

$$\varepsilon_K = (A_{c_M} - m \varepsilon_M c_M) / (c_R \ell).$$

Если при выбранной длине волны $\varepsilon_M = 0$, то $\varepsilon_K = A_{c_M} / (c_R \ell)$.

Для определения ε_K приготавливают серию растворов с постоянной концентрацией реагента R и переменной концентрацией компонента M в условиях, близких к насыщению ($c_M \gg c_R$). Измеряют оптические плотности полученных растворов и строят график зависимости A (ΔA) = $f(1/c_M)$.

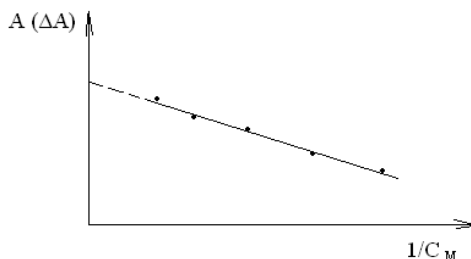


Рис. 35. Пример определения оптической плотности раствора экстраполяцией при бесконечно большой концентрации непоглощающего комплексообразователя M

Экстраполяцией прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат получают искомое значение A (или ΔA) (рис. 35), из которого рассчитывают значение ε_K (или $\Delta \varepsilon_K$). Определив ε_K , рассчитывают χ , а затем β_K .

Метод Бенеша-Гильдебранда. Метод применим для молекулярных комплексов состава 1:1, для которых образование комплекса и константа устойчивости выражаются уравнениями

$$\begin{aligned}
 M + R &= MR \\
 K &= \frac{[MR]}{[M] \cdot [R]} \\
 K &= \frac{[MR]}{(c_M - [MR]) \cdot (c_R - [MR])} \quad (23)
 \end{aligned}$$

Метод рассматривает частный случай, когда один из компонентов находится в растворе в избытке, то есть $c_R \gg c_M$ и соответственно $c_R \gg [MR]$. В соответствии с принятым допущением уравнение (23) можно записать в виде

$$K = \frac{[MR]}{(c_M - [MR]) \cdot c_R}$$

Равновесная концентрация комплекса в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера равна

$$[MR] = A/\varepsilon \ell \quad (24)$$

Скомбинировав уравнения (23) и (24), получаем уравнение Бенеши-Гильдебранда:

$$\frac{c_M \cdot \ell}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{c_R} \quad (25)$$

Графическая зависимость обратной оптической плотности раствора, умноженной на концентрацию компонента M и на толщину слоя, от обратной концентрации компонента R в соответствии с уравнением (25) выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает величину, обратную коэффициенту поглощения комплекса $1/\varepsilon$, а тангенс угла наклона прямой равен $1/(K \cdot \varepsilon)$. Определив ε , можно найти K . Величину K можно определить и по точке пересечения прямой с осью абсцисс. В этой точке уравнение (25) представляется как

$$0 = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon K(c_R)}, \quad \text{откуда} \quad K = -\frac{1}{c_R}.$$

Если комплекс имеет состав 1:2, то K можно определить из уравнения

$$\frac{c_M \cdot \ell}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon \cdot (c_R)^2}$$

В случае, когда кроме комплексного соединения при аналитической длине волны поглощает один из компонентов раствора, константа устойчивости комплексного соединения может быть определена по уравнению Кетелара, которое является производным из уравнения Бенеши – Гильдебранда

$$\frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_M} = \frac{1}{Kc_R(\varepsilon_{MR} - \varepsilon_M)} + \frac{1}{\varepsilon_{MR} - \varepsilon_M}, \quad (26)$$

где ε_a – кажущийся молярный коэффициент поглощения при аналитической длине волны, определяемый как наблюдаемая оптическая плотность, деленная на исходную концентрацию компонента M и толщину поглощающего слоя ℓ ;

ε_M – молярный коэффициент поглощения вещества M при аналитической длине волны;

ε_{MR} – молярный коэффициент поглощения комплексного соединения.

Условием правильного использования уравнений (25) и (26) является пересечение в одной точке на оси абсцисс нескольких прямых, построенных для разных длин волн в области полосы поглощения комплексного соединения. Положение этой точки определяется численным значением величины константы устойчивости комплексного соединения, которая не зависит от длины волны и от концентрации компонента, находящегося в растворе в избытке.

Разновидностью метода Бенеши – Гильдебранда является способ при реализации которого используют растворы, содержащие одинаковые концентрации образующих комплекс компонентов, $c_M = c_R$. В этом случае выражение для константы равновесия может быть записано в виде

$$K = \frac{[MR]}{(c_M - [MR])^2},$$

а уравнение для определения K и ε как

$$\frac{c_M}{\sqrt{A}} = \frac{1}{\sqrt{K \cdot \varepsilon}} + \frac{\sqrt{A}}{\varepsilon}.$$

При реализации этого способа строят график зависимости $\frac{c_M}{\sqrt{A}} = f(\sqrt{A})$. Наклон получившейся прямой и отрезок, отсекаемый на оси ординат, дают значения молярного коэффициента поглощения и константы устойчивости комплексного соединения.

Данный способ используют при перекрывании полос поглощения комплексного соединения и образующих его компонентов, что делает затруднительным определение оптической плотности в полосе поглощения комплексного соединения в присутствии избыточного количества одного из компонентов.

Следующий пример иллюстрируют применение метода Бенеши – Гильдебранда.

Пример. Проверить правомерность применения метода Бенеши – Гильдебранда для исследования комплексообразования в системе $Gd(CF_3COO)_3 - 2,2\text{'-Dipy} - \text{этилацетат (ЭА)}$. Определить соотношения $Gd(III):2,2\text{'-Dipy}$ и константу устойчивости комплексного соединения.

Образование комплексных соединений в рассматриваемых системах зарегистрировано спектрофотометрическими методами, рассмотренными выше. Соотношение комплексообразователь : лиганд предварительно определено методом изомолярных серий, оно оказалось равным 1:1. По спектрам поглощения растворов были выбраны аналитические длины волн, равные 307 нм и 309 нм.

Значения оптических плотностей растворов трифторацетата гадолиния и 2,2'-дипиридила в этилацетате при постоянной концентрации 2,2'-дипиридила, равной $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и соотношениях $Gd(III):2,2\text{'-Dipy}$, изменяющихся от 20:1 до 100:1, при длинах волн 307 нм и 309 нм обработаны по методу Бенеши – Гильдебранда. Измерения проведены в кварцевых кюветах толщиной 1,00 см на спектрофотометре СФ-26 относительно этилацетата.

Метод позволяет установить состав простых комплексных соединений. Для комплексных соединений состава 1:1 должна выполняться линейная зависимость $\frac{c_{Dipy}\ell}{A} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}}\right)$. Для комплексов

состава 1:2 выполняется линейная зависимость $\frac{c_{Dipy}\ell}{A} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}^2}\right)$.

Построив две зависимости, убедились, что во втором случае линейности не наблюдается, следовательно, еще раз подтвердили образование в системе комплексных соединений с соотношением комплексообразователь : лиганд, равным 1:1.

Условием правильного использования метода является пересечение в одной точке на оси абсцисс нескольких прямых, построенных для разных длин волн в области полосы поглощения комплексного соединения. Эта точка соответствует константе устойчивости комплекса, а константа не зависит от длины волны. На рисунке 36 показана зависимость $\frac{c_{Dipy}\ell}{A} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}}\right)$ для длин волн 307 нм и 309 нм.

В таблице 6 представлены данные для ее построения.

Табл. 6. Оптические плотности растворов при различной концентрации гадолиния в системе $Gd(CF_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - ЭА$ при длинах волн 307 нм и 309 нм

соотношение $Gd(III) : Dipy$	$c_{Gd(III)} \cdot 10^3$, моль/л	$\frac{1}{c_{Gd}} \cdot 10^{-2}$, л/моль	A		\bar{A}		$\frac{c_{Dipy} \cdot \ell}{\bar{A}} \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹ ·см	
			307нм	309нм	307нм	309нм	307нм	309нм
24:1	1,20	8,33	0,480	0,490				
			0,480	0,478	0,480	0,484	1,04	1,03
			0,480	0,483				
32:1	1,60	6,25	0,546	0,540				
			0,546	0,540	0,546	0,540	0,92	0,93
			0,545	0,540				
40:1	2,00	5,00	0,588	0,580				
			0,585	0,579	0,585	0,579	0,85	0,86
			0,583	0,579				
80:1	4,00	2,50	0,664	0,660				
			0,665	0,659	0,664	0,659	0,75	0,76
			0,664	0,658				
100:1	5,00	2,00	0,678	0,670				
			0,675	0,671	0,676	0,671	0,74	0,74
			0,676	0,672				

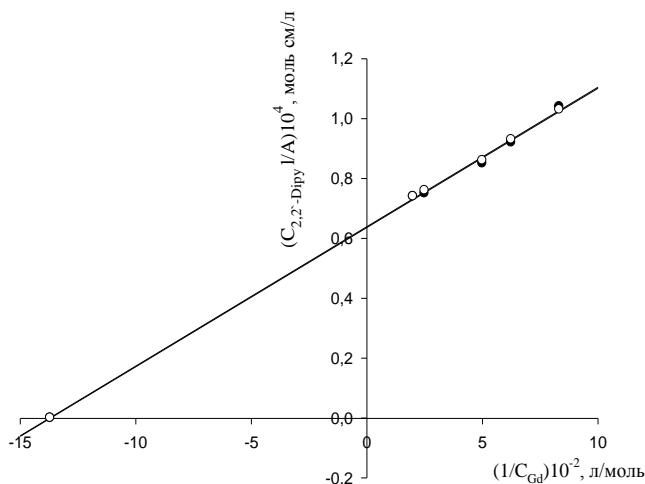


Рис. 36. Зависимости $\frac{c_{Dipy} \ell}{A} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}}\right)$ для системы $Gd(CF_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - ЭА$, 307 нм и 309 нм, 298 К

Результат подтвердил правомерность применения метода Бенеша – Гильдебранта для исследования комплексообразования в рассматриваемой системе.

Оптические плотности растворов измерены при различных температурах, данные занесены в таблицу 7.

На рисунке 37 представлены зависимости $\frac{c_{Dipy} \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}}\right)$ для системы $Gd(CF_3COO)_3 - 2,2'-Dipy - ЭА$ при различных температурах. Полученные результаты приведены в таблице 8.

Табл. 7. Результаты исследования системы $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 2,2'\text{-Dipy} - \text{ЭА}$ при различных температурах

соотноше ние $\text{Gd} : \text{Dipy}$	298 К		303 К		313 К		323 К	
	$\frac{1}{C_{\text{Gd}}} \cdot 10^{-2}$ л/моль	\overline{A}	$\frac{C_D I}{A_{cp}} \cdot 10^4$ моль см/л	\overline{A}	$\frac{C_D I}{A_{cp}} \cdot 10^4$ моль см/л	\overline{A}	$\frac{C_D I}{A_{cp}} \cdot 10^4$ моль см/л	\overline{A}
24:1	8,33	0,480	1,04	0,441	1,13	0,394	1,27	0,362
32:1	6,25	0,546	0,92	0,512	0,98	0,467	1,07	0,430
40:1	5,00	0,585	0,85	0,548	0,91	0,514	0,97	0,473
80:1	2,50	0,664	0,75	0,643	0,78	0,625	0,80	0,604
100:1	2,00	0,676	0,74	0,661	0,76	0,647	0,77	0,628

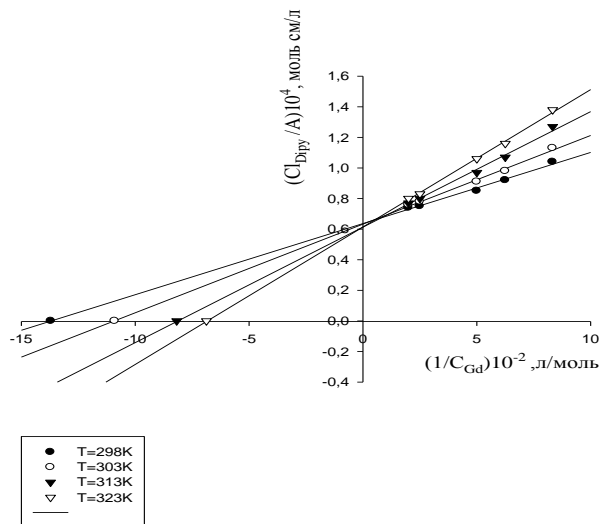


Рис. 37. Зависимости $\frac{c_{Dipy} \ell}{A_{309}} = f\left(\frac{1}{c_{Gd}}\right)$ для системы $Gd(CF_3COO)_3 -$

2,2'-Dipy – ЭА при различных температурах

Табл. 8. Константы устойчивости комплексных соединений Gd(III) с 2,2'-дипиридилем при различных температурах

Т, К	298	303	313	323
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	1,57	--	--	--
$K \cdot 10^{-2}$	13,7	11,0	8,2	6,9
lg K	3,14	3,04	2,91	2,84

Спектрофотометрическое определение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Для приближенной оценки термодинамической возможности протекания химической реакции в данном направлении при постоянном давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс) пользуются энергией Гиббса, а при постоянном объеме и температуре (изохорно-изотермический

процесс) – энергией Гельмгольца. Соответствующее уравнение для реальных газов – уравнение изотермы химической реакции имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = KT \ln f_f - RT \ln K_f,$$

где f' – начальные неравновесные фугитивности компонентов;

f – равновесные фугитивности компонентов.

Для неидеального раствора уравнение изотермы имеет вид

$$\Delta G_{p,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a,$$

или через энергию Гельмгольца при постоянном объеме и температуре

$$\Delta A_{v,T} = RT \ln \Pi_{a'} - RT \ln K_a,$$

где a' – начальные неравновесные активности компонентов в растворе;

a – равновесные активности компонентов в растворе.

Если реакция происходит в конденсированных фазах, то есть когда реагенты представляют собой жидкие и твердые вещества, концентрация компонентов выражена в моль/л, то различием между $\Delta G_{p,T}$ и $\Delta A_{v,T}$ можно пренебречь, так как изменения объема системы в ходе реакции не происходит.

Из уравнения изотермы следует, что величина и знак энергии Гиббса (Гельмгольца) процесса зависят от относительных величин $\Pi_{p'}$ и K_p (при $p = \text{const.}$ и $T = \text{const.}$):

$$\text{при } \Pi_{p'} < K_p \quad \Delta G < 0 \quad (\Delta A < 0) \quad (\text{a})$$

$$\text{при } \Pi_{p'} = K_p \quad \Delta G = 0 \quad (\Delta A = 0) \quad (\text{б})$$

$$\text{при } \Pi_{p'} > K_p \quad \Delta G > 0 \quad (\Delta A > 0) \quad (\text{в})$$

Процесс (а) необратимый самопроизвольный, реакция пойдет слева направо; процесс (б) – состояние равновесия, реакция достигла равновесного состояния; процесс (в) необратимый несамопроизвольный, реакция будет протекать в обратном направлении.

Если реальные начальные условия протекания химической реакции не сильно отличаются от стандартных условий (0,1013 МПа и 298 К), то для оценки возможности и наиболее вероятного ее направления используют стандартную энергию Гиббса. Для реакции в неидеальном растворе, принимая, что $a' = c^0 = 1$, получаем $\ln \Pi_{a'} = 0$, тогда

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \ln K_a,$$

где ΔG°_{298} – стандартная энергия Гиббса.

С достаточно большой вероятностью можно считать, что если $\Delta G^{\circ}_{298} < -40$ кДж/моль, то реакция термодинамически возможна; если $\Delta G^{\circ}_{298} > 40$ кДж/моль, то реакция термодинамически запрещена; если ΔG°_{298} находится в интервале между этими двумя значениями, то нужно сделать точный расчет по полному уравнению изотермы.

Исходя из уравнения Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

направление процесса определяется двумя факторами – энтальпийным (ΔH) и энтропийным (ΔS). Аналогично для изохорно-изотермических процессов.

Тепловой эффект (ΔH) реакции, протекающей в неидеальном растворе можно графически вычислить, если известны константы равновесия реакции при различных температурах. Преобразуя уравнение изохоры химической реакции

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

к виду

$$\ln K_a = \ln B - \frac{\Delta U}{R} \frac{1}{T},$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования.

Учитывая, что для химической реакции тепловой эффект ΔH связан с тепловым эффектом ΔU соотношением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT,$$

где Δn – приращение числа молей газообразных веществ в результате протекания химической реакции.

При отсутствии газообразных продуктов, $\Delta n = 0$, следовательно, $\Delta H = \Delta U$, имеем

$$\ln K_a = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}$$

Зависимость $\ln K_a$ от обратной температуры отображается прямой, тангенс угла наклона которой позволяет найти ΔH .

Изменение энтропии химической реакции можно оценить, преобразуя уравнение Гиббса к виду:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Таким образом, для предсказания термодинамической возможности протекания реакций, в том числе реакций комплексообразования необходимо экспериментально определить величины констант равновесия при различных температурах, приближенно считая, что в выбранном температурном интервале тепловой эффект (ΔH) остается постоянным, то есть он не зависит от температуры.

Пример: Рассмотрим процедуру определения изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования элементов лантаноидного ряда с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата.

Табл. 9. Константы устойчивости и молярные коэффициенты поглощения (309 нм) комплексных соединений лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата (Sr = 0,03, n = 6, P = 0,95)

T, K		La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
298	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	1,12	1,55	1,98	2,11	1,57	1,92	1,69	1,84	1,81	2,20	2,07
	$K \cdot 10^{-2}$	3,24	6,4	5,2	5,7	13,7	5,1	9,7	7,3	8,4	4,3	4,8
	lg K	2,51	2,80	2,72	2,75	3,14	2,70	2,99	2,86	2,92	2,63	2,68
303	$K \cdot 10^{-2}$	3,02	6,2	5,0	5,6	11,0	4,2	6,5	6,4	5,8	4,2	4,8
	lg K	2,48	2,80	2,70	2,75	3,04	2,63	2,81	2,81	2,76	2,63	2,68
308	$K \cdot 10^{-2}$	2,86	5,3	4,7	5,3	---	3,49	---	---	---	3,70	3,25
	lg K	2,46	2,72	2,67	2,72	---	2,54	---	---	---	2,57	2,51
313	$K \cdot 10^{-2}$	2,32	4,8	4,2	4,6	8,2	3,00	4,4	4,2	3,97	3,06	3,23
	lg K	2,37	2,68	2,62	2,66	2,91	2,48	2,64	2,62	2,60	2,48	2,51
318	$K \cdot 10^{-2}$	2,27	4,3	3,69	4,2	---	2,61	---	---	---	3,00	2,78
	lg K	2,36	2,63	2,57	2,63	---	2,42	---	---	---	2,48	2,44
323	$K \cdot 10^{-2}$	2,13	4,1	3,49	3,99	6,9	2,29	2,62	3,56	2,07	2,44	2,44
	lg K	2,33	2,62	2,54	2,60	2,84	2,36	2,42	2,55	2,31	2,39	2,39

Константы устойчивости комплексных соединений элементов лантаноидного ряда с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата были определены методом Бенеши – Гильдебранда аналогично приведенной выше схеме. Полученные результаты приведены в таблице 9.

Изменение энергии Гиббса процесса комплексообразования было рассчитано по уравнению $\Delta G_T = -RT \ln K_T$. Изменение энтальпии в процессе комплексообразования определено графическим способом, используя уравнение $\ln K = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$.

Для ее определения построены зависимости $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, тангенс

угла наклона которых соответствовал значению $-\frac{\Delta H}{R}$, где R –

универсальная газовая постоянная. Используя полученные данные по величинам ΔG и ΔH , по уравнению Гиббса $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ были

рассчитаны изменения энтропии в процессе комплексообразования. Результаты представлены в таблицах 10 – 12 и на рисунках 38 – 40.

Табл. 10. Энтальпии реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата

Ln	Уравнение	r	$-\Delta H$, кДж/моль
La	$y = 1,608 + 1211 x$	0,977	10,1
Nd	$y = 0,340 + 1831 x$	0,984	15,2
Sm	$y = 0,826 + 1626 x$	0,981	13,5
Eu	$y = 1,496 + 1455 x$	0,976	12,1
Gd	$y = -1,598 + 2613 x$	0,992	21,7
Tb	$y = -4,042 + 3054 x$	0,998	25,4
Dy	$y = -9,308 + 4807 x$	0,994	39,9
Ho	$y = -3,212 + 2920 x$	0,991	24,3
Er	$y = -10,461 + 5115 x$	0,989	42,5
Yb	$y = -1,281 + 2205 x$	0,971	18,3
Lu	$y = -4,893 + 3350 x$	0,999	27,8

Табл. 11. Энтропии реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилом в среде этилацетата, Дж/моль·К

T, К	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
298	14,1	2,68	6,71	12,1	-12,7	-33,2	-76,8	-26,8	-86,6	-10,7	-41,9
303	14,2	3,30	6,93	12,5	-13,5	-33,7	-77,9	-26,4	-87,4	-10,2	-40,6
308	14,3	2,92	7,14	12,7	---	-33,8	---	---	---	-10,4	-42,2
313	13,1	2,55	7,03	12,5	-13,7	-33,9	-77,0	-27,5	-86,3	-10,9	-40,9
318	13,2	2,51	6,60	12,2	---	-33,6	---	---	---	-10,1	-40,6
323	13,3	3,09	6,81	12,4	-13,0	-33,4	-77,4	-26,6	-87,3	-10,8	-40,2

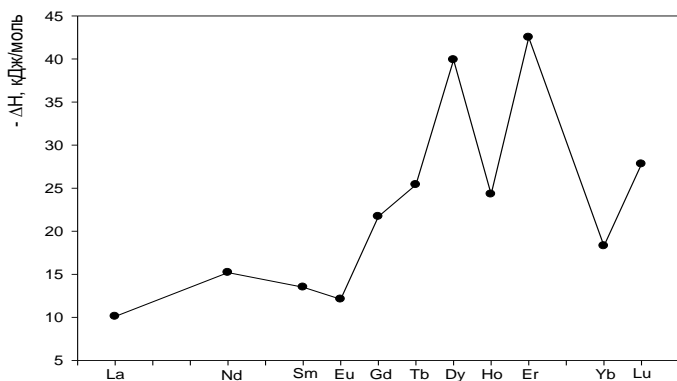


Рис. 38. Изменение энтальпии реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата, кДж/моль

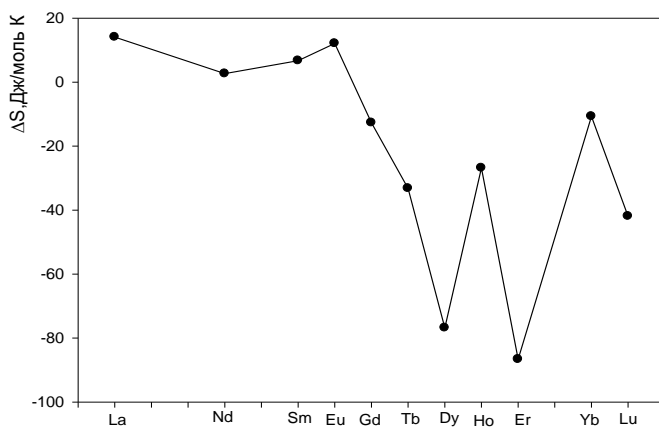


Рис. 39. Изменение энтропии реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата, 298 К

Табл. 12. Энергии Гиббса реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата, кДж/моль

T, K	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
298	-14,3	-16,0	-15,5	-15,7	-17,9	-15,5	-17,0	-16,3	-16,7	-15,1	-15,3
303	-14,4	-16,2	-15,6	-15,9	-17,6	-15,2	-16,3	-16,3	-16,0	-15,2	-15,5
308	-14,5	-16,1	-15,7	-16,0	---	-15,0	---	---	---	-15,1	-14,8
313	-14,2	-16,0	-15,7	-16,0	-17,4	-14,8	-15,8	-15,7	-15,5	-19,4	-15,0
318	-14,3	-16,0	-15,6	-16,0	---	-14,7	---	---	---	-15,1	-14,9
323	-14,4	-16,2	-15,7	-16,1	-17,5	-14,6	-14,9	-15,7	-14,3	-14,8	-14,8

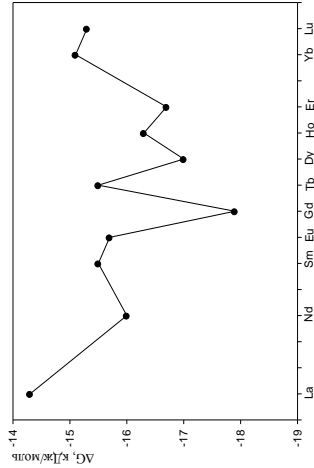


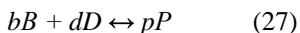
Рис. 40. Изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования лантаноидов с 2,2'-дипиридилем в среде этилацетата, 298K

Спектрофотометрическое определение кинетических характеристик. Скорость химической реакции может быть определена как скорость исчезновения одного из реагирующих веществ или скорость появления одного из продуктов в ходе реакции в единице объема за единицу времени. Скорости зависят от природы реагирующих веществ и условий протекания реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов называется уравнением скорости реакции. Так для i -го компонента выражение для скорости может быть записано в виде

$$v = \pm \frac{dc_i}{dt},$$

где c_i – концентрации i -го исходного компонента или i -го продукта реакции.

Для реакции типа



выражение для скорости имеет следующий вид

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt} = k[B]^b[D]^d,$$

где k – константа скорости реакции.

Константа скорости есть не что иное, как скорость химической реакции при концентрациях компонентов, равных единице. Показатели степени, в которых концентрации реагентов входят в уравнение скорости реакции, определяют частный порядок реакции по каждому компоненту. Общий порядок реакции определяется суммой показателей степени при показателях концентраций всех входящих в кинетическое уравнение компонентов. Порядок реакции может быть дробным и необязательно постоянным. Константа скорости и порядок реакции являются важными кинетическими параметрами любой химической реакции.

Изучение кинетики химических реакций предполагает определение концентраций реагентов с течением времени при постоянной температуре. Спектрофотометрический метод позволяет определять скорости реакций непосредственно по изменению оптической плотности раствора без перехода к концентрациям компонентов. Обязательными условиями исследования кинетики химических реакций спектрофотометрическими методами являются:

- соблюдение законов спектрофотометрии;

- возможность быстрой регистрации спектра или оптической плотности при аналитической длине волны.

Например, для раствора, в котором протекает реакция (27) оптическая плотность в любой момент времени определяется выражением

$$A = (\varepsilon_B c_B + \varepsilon_D c_D + \varepsilon_P c_P) \ell = [\varepsilon_B (c_B^0 - bx) + \varepsilon_D (c_D - dx) + \varepsilon_P px] \ell, \quad (28)$$

где bx , dx , px – изменения концентрации веществ; ℓ – толщина поглощающего слоя; ε – коэффициент поглощения.

Из уравнения (28) следует, что

$$\frac{dA}{dt} \cong \frac{dx}{dt},$$

то есть изменение оптической плотности в ходе реакции однозначно связано со скоростью химической реакции. Поэтому при кинетических исследованиях спектрофотометрическими методами обычно определяют оптическую плотность A в зависимости от времени t и строят соответствующий график. Касательная к получаемой кривой в каждый момент времени дает скорость реакции. Вид кривой зависимости $A = f(t)$ позволяет определить порядок реакции. Для нулевого порядка реакции эта зависимость имеет линейный характер. Зная порядок реакции, используя соответствующее кинетическое уравнение, можно определить константу скорости данной реакции.

Так, для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение для константы скорости имеет вид: $k_0 = \frac{1}{t}(c_0 - c)$; для реакций первого

порядка: $k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$; для реакций второго порядка: $k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}$, где t

– время процесса, c_0 – начальная концентрация вещества, c – концентрация вещества в момент времени t .

Для аналитической химии реакции первого порядка представляют наибольший интерес и используются наиболее широко. Их легко осуществить, используя избытки всех реагентов за исключением одного, того, который определяет скорость реакции. Относительно этого реагента реакция будет иметь псевдопервый порядок. Концентрации, входящие в кинетическое уравнение можно заменить любыми измеряемыми пропорциональными им параметрами, например, оптической плотностью. Таким образом, за изменениями концентрации реагента или продукта можно следить при помощи спектрофотометрических методов.

В качестве примера рассмотрим определение константы скорости реакции разложения комплексного иона оксалата марганца. Ввиду того, что комплексный ион оксалата марганца окрашен, а продукты реакции бесцветны, для изучения скорости реакции используем спектрофотометрический метод.

Разложение оксалата марганца протекает в соответствии с уравнением



Данная реакция является реакцией первого порядка, следовательно, константу скорости реакции при данной температуре вычисляют по

уравнению $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$. Это уравнение легко преобразуется к виду

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{A_0}{A},$$

где A_0 и A – оптические плотности раствора исходного вещества в начальный момент времени и в момент времени t ;

Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Следовательно, для вычисления константы скорости реакции необходимо измерять оптическую плотность раствора и ее изменение во времени. Средняя константа скорости может быть рассчитана также из графика в координатах $\lg A - t$: $k_{cp} = -2,3 \lg a$, где a – угол наклона линейной зависимости в указанных координатах.

Далее рассмотрим пример спектрофотометрического исследования взаимодействия в системе трифторацетат серебра – кверцетин – этилацетат и влияние полиэтиленгликоля различной массы на взаимодействие трифторацетата серебра с кверцетином в результате которого образуются коллоидные системы.

Определение скорости и порядка реакции трифторацетата серебра с кверцетином в этилацетате.

Растворы трифторацетата серебра бесцветны. Длинноволновая полоса поглощения в их спектрах, зарегистрированных относительно соответствующего растворителя, расположена в области 250 нм. Она связана с карбоксильной группой трифторацетат-ионов и отнесена к $n \rightarrow \sigma^*$ - электронному переходу. В спектральной области больше 270 нм растворы трифторацетата серебра прозрачны.

Растворы кверцетина имеют бледно-желтую окраску. В спектрах, при длинах волн больше 250 нм, присутствуют две полосы поглощения кверцетина с максимумами при 272 нм и 377 нм (рис. 41). Величины кажущихся молярных коэффициентов поглощения в максимумах этих полос составляют $\sim 6 \cdot 10^3$ моль⁻¹·л·см⁻¹ и $\sim 2 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹,

соответственно. Полосы поглощения связаны с $\pi \rightarrow \pi^*$ - электронными переходами в хромофорных системах кверцетина.

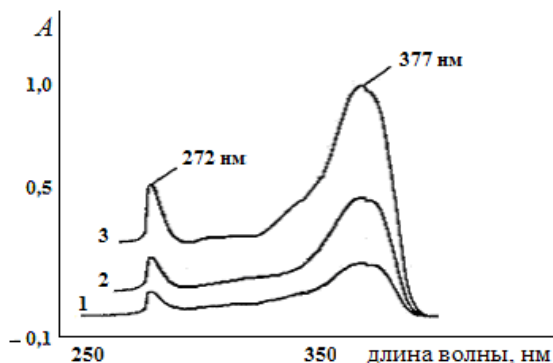


Рис. 41. Спектры поглощения растворов кверцетина в этилацетате относительно этилацетата, концентрация кверцетина, моль/л: 1- $1,00 \cdot 10^{-5}$; 2- $2,00 \cdot 10^{-5}$; 3- $4,00 \cdot 10^{-5}$

После введения растворов кверцетина в растворы соли серебра, или наоборот, смеси постепенно приобретают светло-розовую окраску. С течением времени они становились багрово-красными (рис. 42). Скорость изменения окраски, ее интенсивность и тон зависели от концентраций, концентрационных соотношений растворенных веществ и от температуры раствора. В спектрах растворов наблюдалась полоса поглощения в области 450-600 нм с максимумом 529 нм (рис. 43).



Рис. 42. Раствор состава $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{ЭА}$ через различные промежутки времени после приготовления

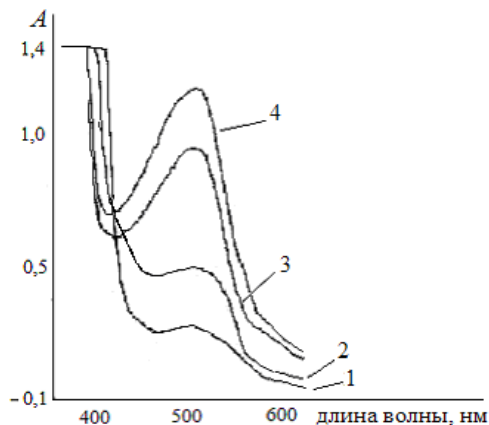


Рис. 43. Спектры поглощения системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{P}$, зарегистрированные через различные промежутки времени с момента приготовления растворов, где P: 1 – ацетонитрил, 2 – трихлорметан, 3 – метилметакрилат, 4 – этилацетат

С течением времени интенсивность полосы поглощения (529 нм) увеличивалась, например, рис. 44. Положение длинноволнового края полосы поглощения не изменялось. Смещения максимума полосы в спектре при замене растворителя не зарегистрировано. Исходя из полученных результатов и литературных данных, эта полоса отнесена к поглощению коллоидных частиц, образующихся при взаимодействии трифторацетата серебра с кверцетином. Данная полоса смещена в область длинных волн относительно положения полос поглощения коллоидов элементного серебра в спектрах водных растворов, низкотемпературных оксидных матриц и обратных водных мицелл в углеводородных системах. Такое смещение нами связано с влиянием органической среды, в том числе, с вероятным взаимодействием ионов серебра с кверцетином на поверхности коллоидных частиц. Это взаимодействие также может являться одним из факторов, стабилизирующих коллоидные растворы.

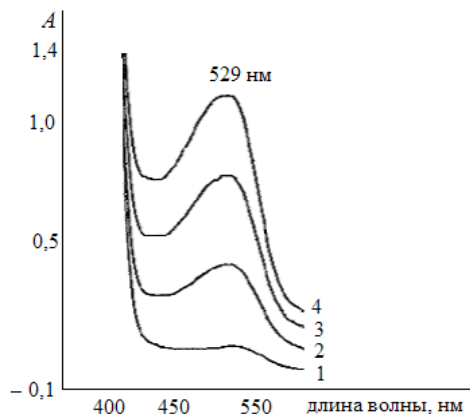


Рис. 44. Спектры поглощения системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{ЭА}$ относительно этилацетата, зарегистрированные через промежутки времени, равные 6 минут, начиная с момента приготовления растворов, соответственно, 1, 2, 3 и 4; $C_{\text{Ag}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Qr}} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Коллоидные растворы сохраняли устойчивость в течение времени от нескольких минут до нескольких суток. Процесс их разрушения завершался образованием «серебряного зеркала» на стенках реакционного сосуда и выделением черного осадка элементарного серебра. Наибольшей устойчивостью характеризовались коллоидные растворы в системах, приготовленных с использованием равных количеств реагентов, до $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При увеличении концентраций веществ в растворах, при условии сохранения эквимольных соотношений, преобладало образование «серебряного зеркала» на стенках реакционного сосуда. Избыточная концентрация одного из реагентов с течением времени приводила к преимущественному выделению элементарного серебра в виде черного осадка. Значительное влияние на скорость процессов образования и разрушения коллоидных растворов оказывала температура.

При увеличении температуры скорость изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения коллоидного раствора увеличилась, данные приведены в таблице 13. Это соответствовало увеличению скорости восстановления ионов серебра (I) и образования коллоидных частиц в растворе.

Количественно изменение скорости химической реакции с изменением температуры, хотя и весьма приблизительно, характеризует температурный коэффициент реакции γ . В соответствии с правилом Вант-Гоффа его рассчитывают по уравнению $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$, где v_1 и v_2 - скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно. Для большинства реакций при обычных температурах его величина изменяется в пределах от 2 до 4. При расчете температурного коэффициента вместо скоростей реакции использованы пропорциональные им значения оптических плотностей раствора в максимуме полосы поглощения коллоидных частиц элементного серебра (529 нм), зарегистрированные при различных температурах системы. Полученные значения температурного коэффициента, соответствующие различному времени протекания реакции приведены в таблице. Среднее значение температурного коэффициента реакции равно двум.

Табл. 13. Значения оптической плотности в максимуме полосы поглощения коллоидных растворов (529 нм) при четырех температурах и соответствующие температурные коэффициенты ($T_1=25^\circ\text{C}$, $T_2=40^\circ\text{C}$) для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{ЭА}$

Время, t, мин.	Оптическая плотность растворов при длине волны 529 нм				Температурный коэффициент реакции, γ
	$A_{529}, T=25^\circ\text{C}$	$A_{529}, T=30^\circ\text{C}$	$A_{529}, T=35^\circ\text{C}$	$A_{529}, T=40^\circ\text{C}$	
2	0,020	0,025	0,030	0,050	1,8
5	0,075	0,120	0,170	0,300	2,5
10	0,190	0,310	0,640	0,680	2,3
13	0,330	0,420	0,850	0,800	1,8
19	0,440	0,580	1,00	1,00	1,7
25	0,550	0,700	1,10	1,30	1,8
30	0,650	0,800	1,20	1,40	1,7
35	0,700	0,880	1,30	1,50	1,7
Среднее значение температурного коэффициента реакции					1,9 \pm 0,1

Взаимодействие трифторацетата серебра с кверцетином во времени исследовано в среде этилацетата. За ходом реакции следили по изменению оптической плотности растворов. Условия эксперимента

(характеристическая длина волны, концентрации и концентрационные соотношения реагентов, температура) выбраны исходя из полученной спектральной информации. Они позволяли регистрировать оптические плотности растворов с наименьшей погрешностью и проводить реакцию в течение 60 – 120 мин. Константы скорости и порядки реакции по реагентам определены методом избыточных концентраций. При этом принято допущение о том, что в системах протекает формально простая химическая реакция.

Для исследования приготовлены растворы с постоянной избыточной концентрацией кверцетина ($1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и уменьшающейся концентрацией трифторацетата серебра. Молярные соотношения C_{Qr}/C_{Ag} в растворах этой серии изменяли от 1:1 до 150:1. Вторая серия растворов приготовлена с постоянной избыточной концентрацией трифторацетата серебра ($4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и уменьшающейся концентрацией кверцетина. Молярные соотношения C_{Ag}/C_{Qr} в этих растворах изменяли от 1:1 до 4:1. Оптические плотности растворов регистрировали при 529 нм.

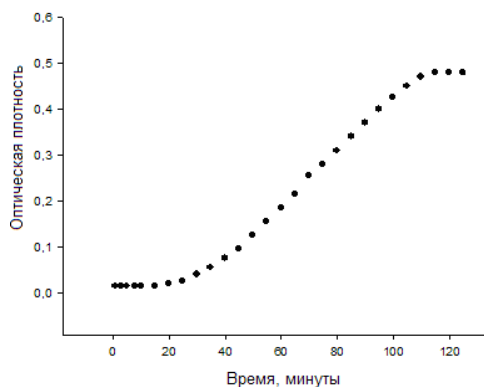


Рис. 45. Зависимость $A = f(t)$ для системы $CF_3COOAg - Q_r - ЭА$, $C_{Ag}/C_{Qr}=2$, $C_{Ag}=4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Qr}=2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

По полученным данным построены зависимости $A_{529}=f(t)$, отражающие изменение оптической плотности растворов по мере взаимодействия веществ. Условно, каждую из кривых можно разделить на 3 участка: участок накопления продукта с постепенным

увеличением скорости реакции, линейный участок с постоянной скоростью и участок, соответствующей уменьшению скорости и завершению реакции. Скорость реакции (w^* , мин.⁻¹) определена способом графического дифференцирования путем проведения касательных в разных точках кинетической кривой. Константы скорости реакции и порядки по веществам определены логарифмическим способом. Процедуру определения скорости реакции и построения зависимости $w^*=f(t)$ для одного из растворов иллюстрируют рисунки 45 – 49 и табл. 14.

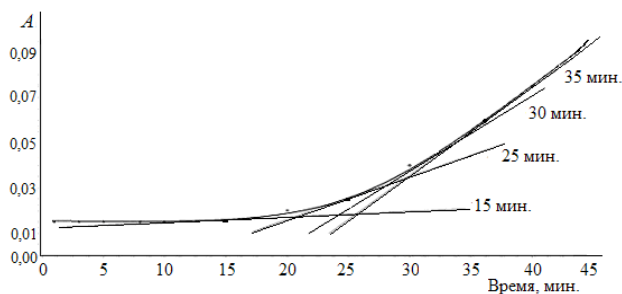


Рис. 46. Начальный участок зависимости $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Qr}} = 2$, $C_{\text{Ag}}=4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Qr}}=2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

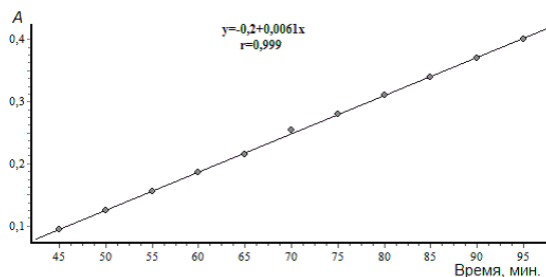


Рис. 47. Средний участок зависимости $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Qr}} = 2$, $C_{\text{Ag}}=4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Qr}}=2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

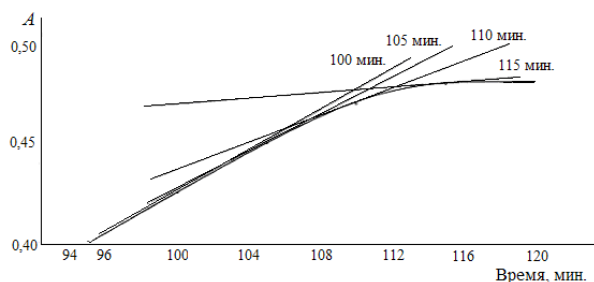


Рис. 48. Завершающий участок зависимости $A = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Qr}} = 2$, $C_{\text{Ag}} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Qr}} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

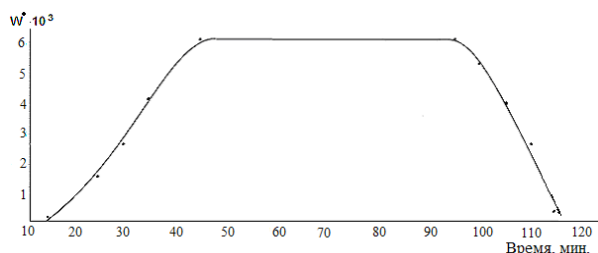


Рис. 49. Зависимость $W^* = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Qr}} = 2$, $C_{\text{Ag}} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Qr}} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Табл. 14. Данные для построения зависимости $w^* = f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$, $C_{\text{Ag}}/C_{\text{Qr}} = 2$, $C_{\text{Ag}} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Qr}} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Время, t , мин.	15	25	30	35	45	95	100	105	110	115
Скорость реакции, $w^* \cdot 10^3$, мин. ⁻¹	0,18	1,60	2,67	4,13	6,10	6,10	5,33	4,00	2,67	0,54

В табл. 14 и 15 приведены данные для построения зависимостей $\ln(w^*) = f(\ln c)$ логарифмической функции $\ln w^* = \ln k_i^* + n_i \ln c_i$, где i - серебро или кверцетин, соответственно исследуемой серии растворов,

k_i^* - константа скорости, найденная исходя из w^* , а также уравнения зависимостей и коэффициенты линейности.

Табл. 15. Данные для построения зависимости $\ln w^* = f(\ln c)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$ при избыточной постоянной концентрации кверцетина, равной $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Концентрация трифторацетата серебра, C_{Ag} , моль/л	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$0,68 \cdot 10^{-5}$
$\ln C_{\text{Ag}}$	-9,72	-9,90	-10,1	-10,8	-11,9
Скорость реакции, w^* , мин. ⁻¹	0,0040	0,0038	0,0036	0,0019	0,0013
$\ln w^*$	-5,52	-5,57	-5,63	-6,27	-6,65
Уравнение зависимости, коэффициент линейности			$\ln w^* = -0,102 + 0,556 \ln c_{\text{Ag}}$, $r = 0,980$		

Табл. 16. Данные для построения зависимости $\ln w^* = f(\ln c)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Qr} - \text{ЭА}$ при избыточной концентрации трифторацетата серебра, равной $4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Концентрация кверцетина, C_{Qr} , моль/л	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
$\ln C_{\text{Qr}}$	- 7,82	- 8,11	- 8,52	- 9,21
Скорость реакции, w^* , мин. ⁻¹	0,0060	0,0099	0,0061	0,0010
$\ln w^*$	- 5,12	- 4,62	- 5,10	- 6,91
Уравнение зависимости, коэффициент линейности		$\ln w^* = 6,71 + 1,44 \ln c_{\text{Qr}}$, $r = 0,863$		

Из уравнения, описывающего зависимость при избыточной концентрации кверцетина и переменной концентрации трифторацетата серебра, рассчитаны константа скорости $k_{\text{Ag}}^* = 0,90$ моль^{-0,56}·л^{0,56}·мин.⁻¹ и порядок реакции $n_{\text{Ag}} = 0,56$ по серебру. Из уравнения, описывающего

зависимость при избыточной концентрации трифторацетата серебра и переменной концентрации кверцетина, рассчитаны константа скорости $k_{Qr}^* = 8,2 \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1,44} \cdot \text{л}^{1,44} \cdot \text{мин}^{-1}$ и порядок реакции $n_{Qr} = 1,44$ по кверцетину.

Расчет общего порядка реакции $n = n_{Ag} + n_{Qr}$ дает значение 2.

Расчет константы скорости реакции проведен по формуле $k^* = \frac{k_i^*}{a_i c_j^{n_j}}$,

где i – серебро, j – кверцетин для серии растворов с избыточной концентрацией кверцетина, и, наоборот, для серии с избыточной концентрацией трифторацетата серебра; a_i и a_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции взаимодействия трифторацетата серебра с кверцетином, $a_i = a_j = 1$. Предположение о равенстве стехиометрических коэффициентов единице исходит из одноэлектронного обмена при протекании окислительно-восстановительной реакции между ионами серебра и кверцетином, и основывается на характере взаимодействия металлов с кверцетином. В результате среднее значение константы скорости реакции составило $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$. Дробные значения порядка реакции по веществам и соотношения величин частных констант скорости реакции указывают на сложный характер протекания процесса, его большую чувствительность к изменению в растворе концентрации кверцетина.

Переход к скорости реакции (w , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), частным (k_{Ag} , $\text{моль}^{0,44} \cdot \text{л}^{-0,44} \cdot \text{мин}^{-1}$; k_{Qr} , $\text{моль}^{-0,44} \cdot \text{л}^{0,44} \cdot \text{мин}^{-1}$) и общей (k , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$) константам скорости реакции можно осуществить с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера при известной величине молярного коэффициента поглощения при аналитической длине волны в полосе

поглощения коллоидных частиц по формулам $w = \frac{w^*}{\varepsilon \cdot \ell}$ и $k = \frac{k^*}{\varepsilon \cdot \ell}$, где

w^* и k^* – соответственно скорость (мин^{-1}) и константа скорости, определенные исходя из зависимостей $A=f(t)$; ε – молярный коэффициент поглощения, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$; ℓ – толщина кюветы, см. Определение ε в подобных системах является весьма сложной задачей. Например, для коллоидных частиц элементарного серебра в различных средах он изменяется от $7 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Средняя величина молярного коэффициента поглощения коллоидных частиц, рассчитанная из скоростей реакции w^* , времени до ее завершения и концентраций реагирующего вещества на основе данных для всей

совокупности исследованных растворов, как с избытком трифторацетата серебра, так и с избытком кварцетина, составляет $\sim 6 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

Влияние ПЭГ и ПММА на образование коллоидов элементного серебра в среде этилацетата

Значительные проблемы коллоидных систем связаны с их малой устойчивостью. Для увеличения устойчивости применяют стабилизаторы. Стабилизаторы, замедляя процессы разрушения коллоидных систем, оказывают непосредственное влияние на образование коллоидных частиц, существенно изменяя технологические процессы синтеза продуктов. Одним из стабилизаторов систем может выступать полиметилметакрилат, применяют и другие вещества, в частности полиэтиленгликоль. Далее проиллюстрируем влияние указанных веществ на процесс восстановления ионов серебра (I) в среде этилацетата. В работе использованы промышленные стандартные образцы полиэтиленгликоля квалификации х.ч. с молекулярной массой 1500 а.е.м. (ПЭГ₁₅₀₀) и 6000 а.е.м. (ПЭГ₆₀₀₀); полиметилметакрилат, синтезированный методом радикальной термической полимеризации в блоке в присутствии перекиси бензоила при температуре 70 °С ($M_r \sim 1 \times 10^6$ а.е.м., вискозиметрия). Для исследования по навеске приготовлены исходные растворы трифторацетата серебра и кварцетина в этилацетате с концентрацией веществ, равной $1,00 \times 10^{-3}$ моль/л. Рабочие растворы трифторацетата серебра и кварцетина, приготовлены разбавлением исходных растворов. Концентрация веществ в них составляла $4,00 \times 10^{-4}$ моль/л. Концентрации и эквимольное соотношение соответствуют условиям получения наиболее устойчивых коллоидных растворов в данной системе.

Влияние ПЭГ₁₅₀₀, ПЭГ₆₀₀₀ и ПММА на восстановление ионов серебра (I) регистрировали по изменению хода кинетических зависимостей после введения веществ в системы. Полиэтиленгликоль и полиметилметакрилат предварительно растворяли в минимальном количестве соответствующего растворителя и вводили в растворы, содержащие трифторацетат серебра и кварцетин на различных стадиях окислительно-восстановительного процесса.

Исходная зависимость $A = f(t)$ приведена на рисунке 50. Пример зависимости, полученной после введения в систему ПЭГ₁₅₀₀ до начала окислительно-восстановительной реакции в молярном соотношении к реагентам, равном 1:1:1 приведен на рис. 51. Относительно исходной (рис. 50), данная зависимость претерпела значительные изменения.

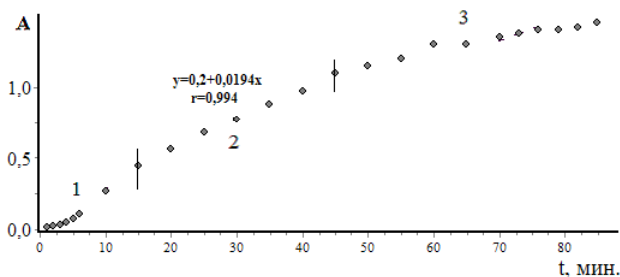


Рис. 50. Зависимость $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg-Qr-ЭА}$, $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Qr}}=1:1$, $C_{\text{Ag}}=C_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л

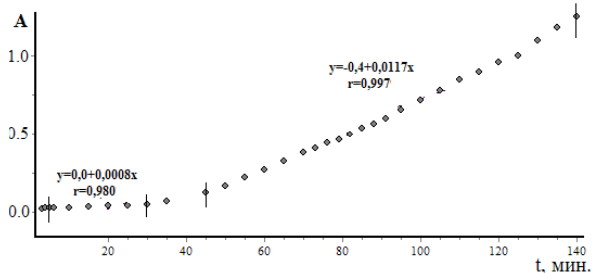


Рис. 51. Зависимость $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg-Qr-ПЭГ}_{1500}\text{-ЭА}$, $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Qr}}:C_{\text{ПЭГ}}=1:1:1$, $C_{\text{Ag}}=C_{\text{Qr}}=C_{\text{ПЭГ}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении ПЭГ_{1500} до начала реакции (последовательность введения веществ в систему: CF_3COOAg , ПЭГ_{1500} , Qr)

Продолжительность индукционного периода увеличилась до ~ 30 минут. Третий участок, характерный для исходной зависимости (рис. 50, участок 3), не проявился в течении времени регистрации оптической плотности. При изменении последовательности введения реагентов и стабилизатора в систему, например, трифторацетата серебра – стабилизатор - кверцетин или кверцетин - стабилизатор - трифторацетат серебра, влияния на ход реакции не зарегистрировано.

На рис. 52 приведен пример зависимости, полученной для системы, в которую ПЭГ_{1500} введен через 20 минут после начала окислительно-восстановительной реакции. Это время соответствует завершению индукционного периода и периода увеличения скорости реакции с выходом на линейный участок зависимости $A=f(t)$.

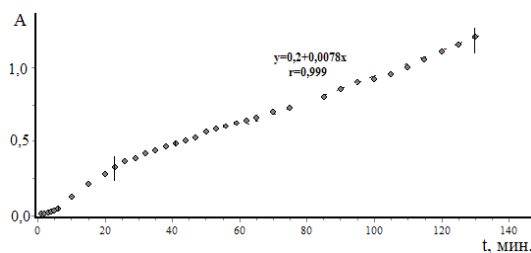


Рис. 52. Зависимость $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg-Qr-PЭГ}_{1500}\text{-ЭА}$, $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Qr}}:C_{\text{ПЭГ}}=1:1:1$, $C_{\text{Ag}}=C_{\text{Qr}}=C_{\text{ПЭГ}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении ПЭГ_{1500} через 20 минут после начала реакции

В результате получена зависимость, которая представляет собой комбинацию кривых, приведенных на рис. 50 до 20 минут и рис. 51 после 20 минут. Отличие заключается в уменьшении скорости реакции, в период времени, соответствующий линейному участку зависимости. На это указывает уменьшение углового коэффициента в уравнении зависимости.

Пример зависимости, полученной для системы, в которую ПЭГ_{1500} введен на 55 минуте после начала реакции приведен на рис. 53. Данное время соответствует завершению участка зависимости $A=f(t)$, характеризующегося постоянной скоростью окислительно-восстановительной реакции (рис. 50, участок 2). Результат представляет комбинацию зависимостей, приведенных на рис. 50 до введения в систему ПЭГ_{1500} и на рис. 52 после введения в систему ПЭГ_{1500} .

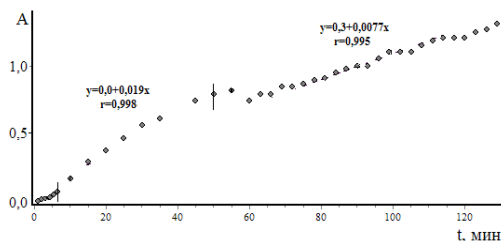


Рис.53. Зависимость $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg-Qr-PЭГ}_{1500}\text{-ЭА}$, $C_{\text{Ag}}:C_{\text{Qr}}:C_{\text{ПЭГ}}=1:1:1$, $C_{\text{Ag}}=C_{\text{Qr}}=C_{\text{ПЭГ}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, при введении в систему ПЭГ_{1500} на 55 минуте после начала реакции

В дальнейшем аналогично исследованы системы, содержащие ПЭГ₁₅₀₀ и ПЭГ₆₀₀₀ в концентрациях, равных $1,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $8,00 \times 10^{-4}$ моль/л и $16,00 \times 10^{-4}$ моль/л, что соответствует молярным соотношениям веществ $\text{CF}_3\text{COOAg}:\text{Q}_r:\text{ПЭГ}=1:1:0,25; 1:1:2; 1:1:4$.

Примеры зависимостей, полученных для систем, в которые ПЭГ₁₅₀₀ вводили в различных соотношениях к реагентам до начала окислительно-восстановительной реакции и спустя 20 минут после ее начала, приведены на рис. 54 и 55.

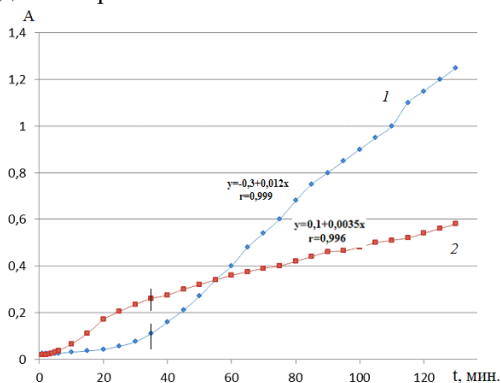


Рис. 54. Зависимости $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg}-\text{Q}_r-\text{ПЭГ}_{1500}-\text{ЭА}$, $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1:1:2$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}}=8,00 \times 10^{-4}$ моль/л с введением ПЭГ₁₅₀₀ в систему: 1 - до начала реакции; 2 - через 20 минут после начала реакции

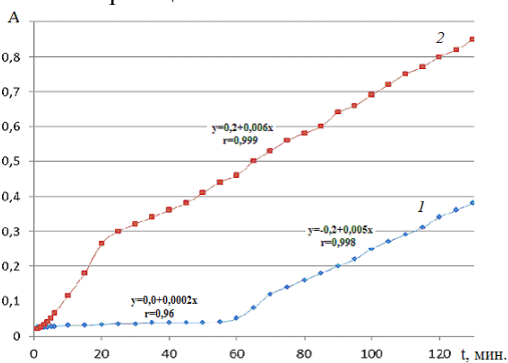


Рис. 55. Зависимости $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg}-\text{Q}_r-\text{ПЭГ}_{1500}-\text{ЭА}$, $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1:1:4$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}}=16,0 \times 10^{-4}$ моль/л с введением ПЭГ₁₅₀₀ в систему: 1 - до начала реакции; 2 - через 20 минут после начала реакции

Увеличение молярного соотношения реагенты : ПЭГ₁₅₀₀ до 1:4 привело к увеличению индукционного периода до ~ 50 минут. При этом скорость реакции на второй стадии, исходя из величины углового коэффициента в уравнении зависимости $A=f(t)$, увеличивалась (рис. 55).

Сопоставление зависимостей (рис. 50 – 55) показывает, что наибольшее влияние на процесс восстановления ионов серебра (I) кверцетином в системе, содержащих реагенты и ПЭГ₁₅₀₀, проявлялось при введении полиэтиленгликоля до начала реакции в молярных отношениях с реагентами, равными 1:1:4. Похожий эффект наблюдался в системе с молярным соотношением компонентов 1:1:1. На наш взгляд, при эквимольных соотношениях компонентов наблюдаемый эффект может быть связан с преобладанием комплексообразования полиэтиленгликоля с трифторацетатом серебра в среде малополярного этилацетата. Увеличение концентрации полиэтиленгликоля приводит к возрастанию вязкости растворов и при молярных соотношениях реагентов и полиэтиленгликоля, равных 1:1:4, дополнительно проявляется действие диффузного фактора, который и усиливает наблюдаемый эффект.

На рис. 56 приведены зависимости, полученные для систем, содержащим ПЭГ₆₀₀₀ в различных соотношениях к реагентам, при его введении в растворы до начала окислительно-восстановительной реакции.

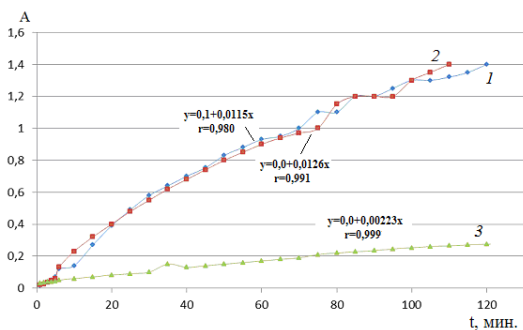


Рис. 56. Зависимости $A=f(t)$ для систем $\text{CF}_3\text{COOAg}-\text{Qr}-\text{ПЭГ}_{6000}-\text{ЭА}$ при введении ПЭГ₆₀₀₀ до начала реакции, молярные соотношения и концентрации веществ: 1 - $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1:1:0,25$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1,00 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 - $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1:1:1$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=\text{C}_{\text{ПЭГ}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л; 3 - $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}:\text{C}_{\text{ПЭГ}}=1:1:4$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{ПЭГ}}=16,00 \times 10^{-4}$ моль/л

Увеличение молекулярной массы ПЭГ должно усилить действие диффузного фактора. Увеличение концентрации ПЭГ₆₀₀₀ в растворах (молярного соотношения реагенты : ПЭГ₆₀₀₀ от 1:1:0,25 до 1:1:4) приводило к практически полному исчезновению индукционного периода и уменьшению скорости реакции. Полученный результат вполне согласуется с предложенным объяснением наблюдаемых эффектов. Однако, как следует из величины угловых коэффициентов зависимостей, уменьшение скорости реакции при введении в системы ПЭГ₁₅₀₀, значительнее, чем при введении ПЭГ₆₀₀₀ при аналогичных условиях. Из этого можно заключить, что роль комплексообразования весьма существенна.

Для подтверждения этого в системы до начала окислительно-восстановительной реакции вводили навески ПММА массой 0,015 г и 0,240 г в мерные колбы объемом 25,00 мл. Роль комплексообразования в данном случае менее значима, чем при введении полиэтиленгликоля. Полученные зависимости приведены на рис. 57.

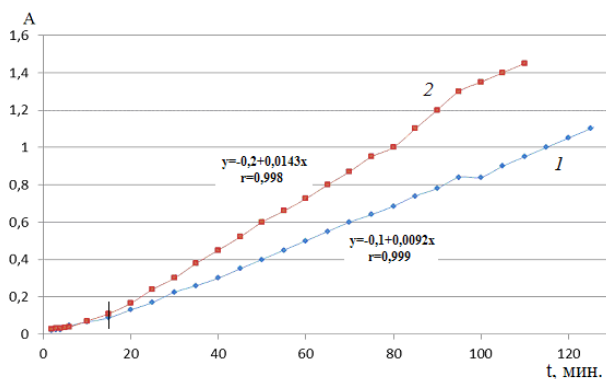


Рис. 57. Зависимости $A=f(t)$ для системы $\text{CF}_3\text{COOAg-Qr-ПММА-ЭА}$ при введении ПММА до начала реакции, $\text{C}_{\text{Ag}}:\text{C}_{\text{Qr}}=1:1$, $\text{C}_{\text{Ag}}=\text{C}_{\text{Qr}}=4,00 \times 10^{-4}$ моль/л, масса ПММА, г/25 мл: 1 - 0,240; 2 - 0,015

В результате показано влияние ПЭГ и ПММА на образование коллоидов элементарного серебра в среде малополярного этилацетата. Наблюдаемые эффекты связаны с комплексообразованием веществ с трифторацетатом серебра и с увеличением вязкости растворов при увеличении их концентрации и молекулярной массы.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Спектральные методы исследования. Классификация методов.
2. Методы молекулярной спектроскопии. Спектрофотометрия и фотоколориметрия. Фотометрический анализ.
3. Электронная абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях спектра (УФ- спектроскопия, спектрофотометрия).
4. Основные законы светопоглощения. Оптическая плотность и пропускание. Молярный коэффициент светопоглощения, его физический смысл. Универсальность законов светопоглощения. Физические и химические причины отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера.
5. Метрологические характеристики спектрофотометрического метода. Способы улучшения метрологических показателей.
6. Понятие фотометрической системы. Классификация фотометрических систем.
7. Понятие фотометрической реакции. Классификация фотометрических реакций. Чувствительность фотометрической реакции. Способы увеличения чувствительности.
8. Основные этапы исследования фотометрических систем: исследование реагента; исследование определяемого элемента; исследование фотометрируемого комплексного соединения.
9. Методы количественного фотометрического анализа. Способы определения концентрации веществ в растворах.
10. Спектрофотометрический анализ двух- и многокомпонентных систем.
11. Экстракционно-спектрофотометрический анализ.
12. Кинетические методы определения веществ со спектроскопическим контролем.
13. Применение спектрофотометрии для исследования равновесий в растворах.
14. Примеры спектрофотометрических методов определения констант диссоциации соединений; состава, констант устойчивости и молярного коэффициента поглощения комплексных соединений.
15. Спектрофотометрические методы определения термодинамических и кинетических параметров (константы равновесия, изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, порядок реакции, константа скорости).

Список литературы

1. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ. 1987. 216 с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 431 с.
3. Дорохова Е. Н., Золотов Ю. А., Фадеева В. И. и др. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Кн. 2.: Методы химического анализа. Учебник для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. Изд. 3-е. М.: Высш. шк. 2004.
4. Ельяшевич М.Б. Атомная и молекулярная спектроскопия. М. 2001. 845 с.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во МГУ. 1979. 238 с.
6. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 2. М.: Мир. 2004. 728 с.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.
8. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. / Под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд. М.: Высш. шк. 2001. 494 с.
9. Пентин Ю. А., Курамшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. Учебное пособие. Мир; БИНOM. Лаборатория знаний. 2008. 398 с.
10. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высш.шк.1976.280 с.
11. Райхардт К. Растворители и эффект среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 763 с.
12. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Основы молекулярной спектроскопии (Практическое руководство по молекулярной спектроскопии). С-Пб: НПО «Профессионал». 2008. 338 с.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия. 1985. 248 с.
14. Стромберг А. Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк. 2001. 527 с.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.

Оглавление

Предисловие.....	3
Глава 1. Общие вопросы спектроскопии	4
Волновые и корпускулярные свойства электромагнитного излучения	4
Понятие элементарной системы. Полная энергия элементарной системы	7
Общая характеристика энергетических состояний.....	9
Классификация энергетических переходов	12
Электромагнитный спектр	16
Классификация спектроскопических методов исследования	19
Вопросы для самостоятельной подготовки	20
Глава 2. Молекулярные электронные спектры органических и комплексных соединений.....	21
Особенности молекулярных электронных спектров органических и неорганических соединений	21
Примеры классификации электронных переходов	24
Электронные спектры органических соединений.....	26
Электронные спектры комплексных соединений.....	31
Применение энергетических диаграмм атомов для описания электронных спектров соединений 4f-элементов	35
Вопросы для самостоятельной подготовки	40
Глава 3. Влияние межмолекулярного взаимодействия на спектральные свойства соединений.....	41
Сольватохромия. Сольватохромные эффекты	41
Растворители. Классификация растворителей	42
Взаимодействие в системе «растворенное вещество – растворитель».....	43
Влияние растворителей на спектральные свойства растворенных соединений.....	48
Вопросы для самостоятельной подготовки	55
Глава 4. Спектрофотометрия. Законы спектрофотометрии	56
Законы спектрофотометрии	56
Метрологические характеристики спектрофотометрии	66
Общая характеристика спектрофотометрического исследования.....	74
Вопросы для самостоятельной подготовки.....	83

<i>Глава 5. Применение спектрофотометрических методов для изучения физико-химических равновесий в растворах</i>	84
<i>Методы определения констант диссоциации органических соединений</i>	84
<i>Методы определения состава комплексных соединений</i>	89
<i>Методы определения констант устойчивости комплексных соединений и молярных коэффициентов поглощения</i>	100
<i>Спектрофотометрическое определение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии</i>	114
<i>Спектрофотометрическое определение кинетических характеристик</i>	122
Вопросы для самостоятельной подготовки	140
Список литературы	141
Оглавление	142

Учебное издание

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ**

Публикуется в авторской редакции
Дизайн обложки *Ю.В. Луценко*

Издательская лицензия ЛР 020261 от 14.01.1997.

Подписано в печать 09.12.2022.

Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Усл.-печ. л. 8,37. Тираж 100. Заказ 598.

Типография Алтайского государственного университета:
656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66