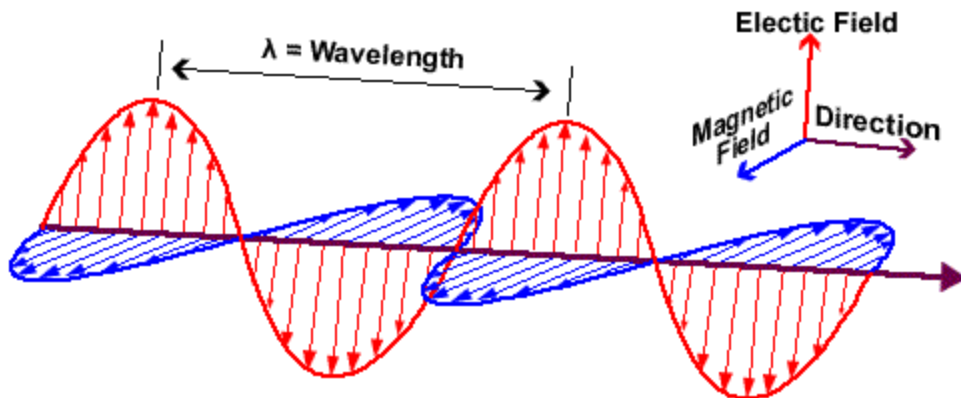


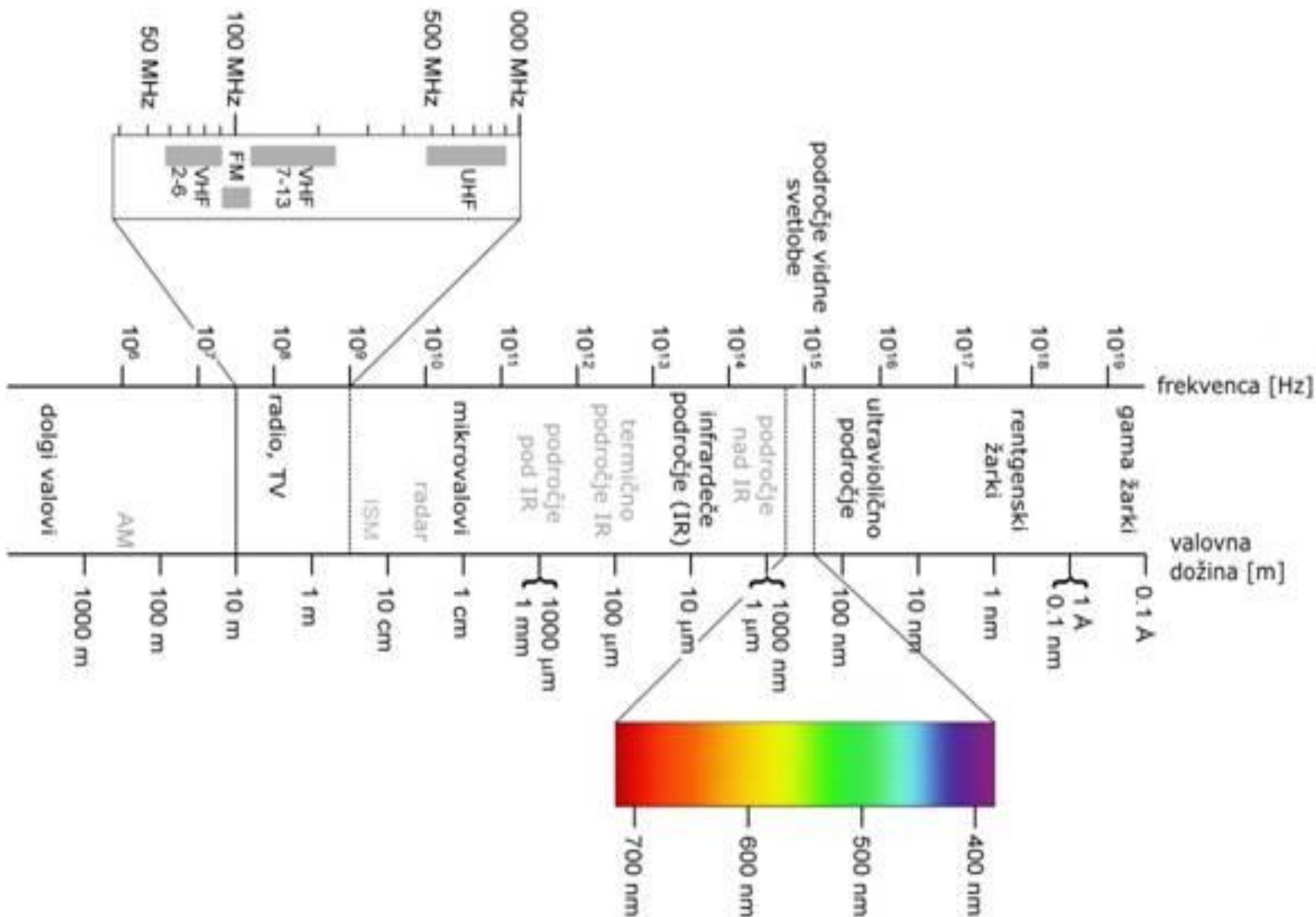
Spektroskopske analizne metode

- temeljijo na merjenju elektromagnetnega (EM) valovanja, ki ga emitirajo ali absorbirajo posamezne komponente v vzorcu.
- EM valovanje je sestavljeno iz električne in magnetne komponentne



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

- spekter elektromagnetnega valovanja



IR spektroskopija

- IR svetloba ($\lambda=1-100 \mu\text{m}$) povzroči nihanje posameznih vezi v molekulah
- do absorpcije IR svetlobe potrebne za deformacijo določene vezi bo prišlo takrat, ko bo frekvenca sevanja enaka

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

(ΔE je razlika v energiji med dvema energijskima nivojema za določeno deformacijo vezi)

- za izražanje frekvence nihanj se je udomačilo valovno število (cm^{-1})

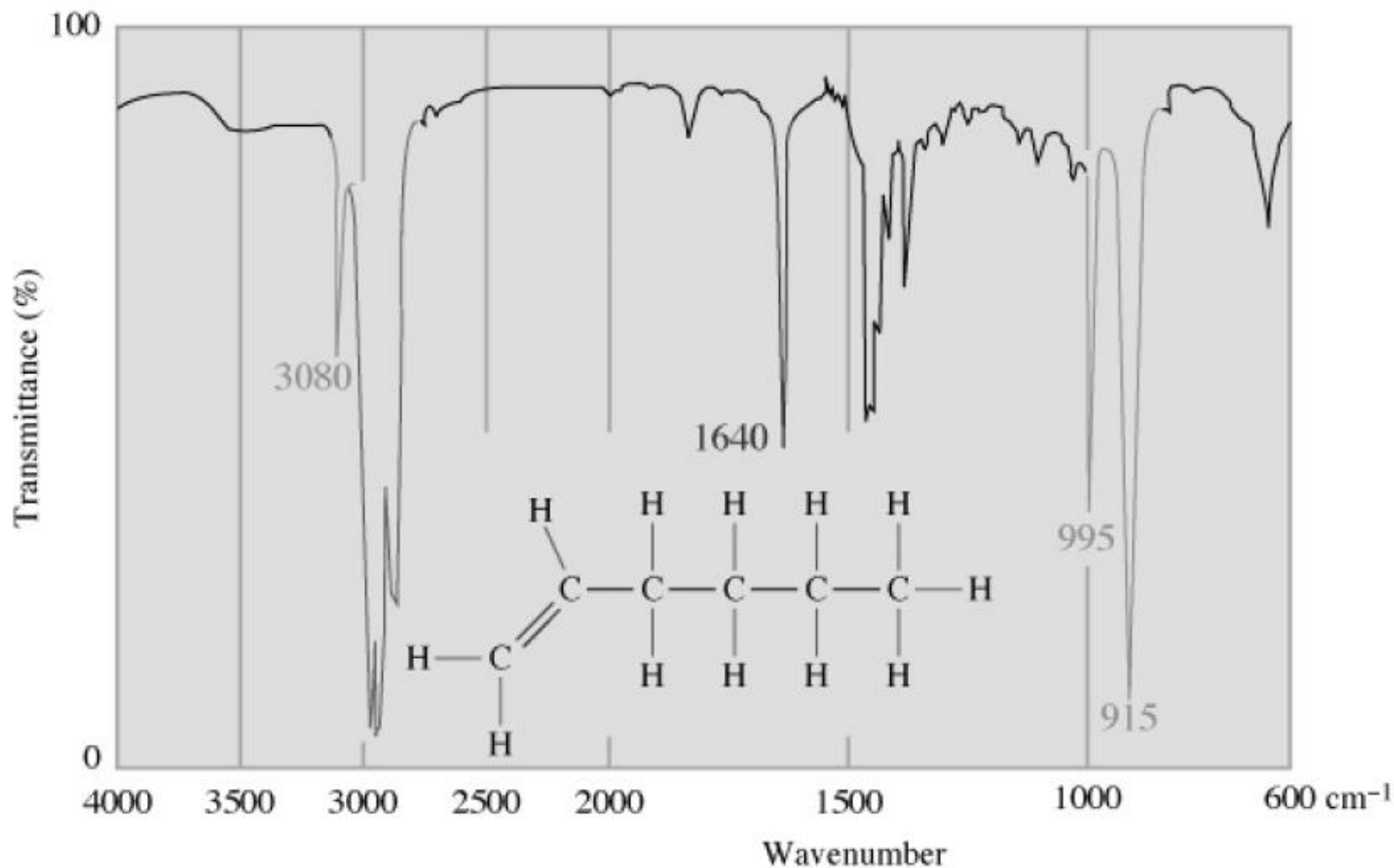
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

- Količino absorbirane svetlobe lahko padajamo v obliki transmittance (T) ali pa absorbance (A)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

(I_0 je intenziteta vpadne IR svetlobe – svetlobe pred prehodom skozi vzorec; I intenziteta prepuščene svetlobe - svetlobe po prehodu skozi vzorec)

- Najpomembnejše območje IR svetlobe je med 4000 do 400 cm^{-1} .



Valovno število pri katerem se pojavi določeno nihanje za posamezno funkcionalno skupino je močno odvisno od jakosti vezi med atomi in od mase atomov

- funkcionalne skupine v katerih so atomi povezani z močnimi vezmi, nihajo pri višjih valovnih številih v primerjavi s skupinami, ki jih povezujejo šibkejše vezi
- funkcionalne skupine sestavljene iz lahkih atomov nihajo pri višjih valovnih številih kot skupine sestavljene iz težjih atomov.

Vrhovi v IR spektru imajo različne višine oziroma intenzitete

- intenziteta vrha je odvisna od spremembe dipolnega momenta vezi
- večja je sprememba dipolnega momenta pri nihanju - intenzivnejši je ustrezen absorpcijski vrh

Absorpcije v IR:

pozicija (frekvenca) je odvisna od:

- * reducirane mase (lahki atomi dajo visoke frekvence)
- * jakosti vezi (močne vezi dajo visoke frekvence)

Jakost traku (intenziteta):

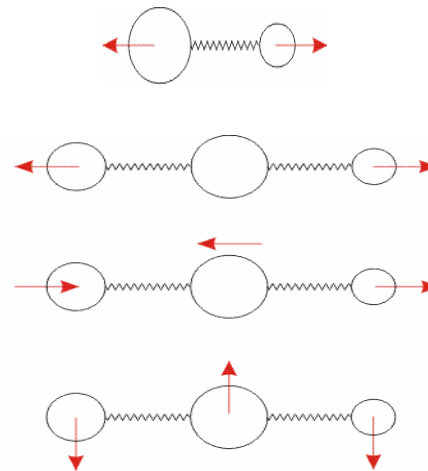
- * spremembe dipolnega momenta (vezi z velikim dipolnim momentom dajo močne absorpcije)

Širina traku je odvisna od:

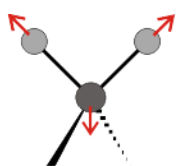
- * vodikove vezi (močne vodikove vezi dajo široke trakove)

Število možnih nihanj se hitro povečuje z večanjem števila atomov v molekuli

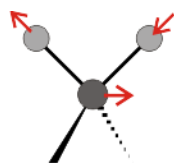
- vzdolžno (valenčno) nihanje
- simetrično vzdolžno nihanje
- asimetrično vzdolžno nihanje
- prečno ali deformacijsko nihanje



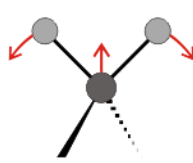
Nihanja metilenske (-CH₂-) skupine



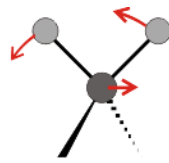
a 2853 cm⁻¹



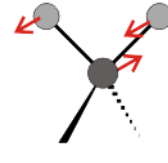
b 2926 cm⁻¹



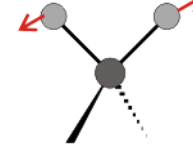
c 1465 cm⁻¹



d 720 cm⁻¹



e 1150-1350 cm⁻¹



f 1150-1350 cm⁻¹

Vzdolžna nihanja

simetrično

asimetrično

Ravninska nihanja

striženje

zibanje

Neravninska nihanja

kolebanje

sučno nihanje (zvijanje)

- Vsak absorpcijski vrh IR spektra je praktično nemogoče pripisati točno določenemu nihanju, saj je število možnih nihanj in število vrhov v IR spektru enostavno preveliko
- Nekateri vrhovi medsebojno prekrivajo
- Kljub kompleksnosti spektrov zaradi velikega števila možnih nihanj pa lahko v njem najdemo značilne absorpcijske vrhove, ki izvirajo iz nihanj določenih funkcionalnih skupin in kažejo na prisotnost le-teh v molekuli.

<i>Strukturni element</i>	<i>Področje (cm⁻¹)</i>	<i>Strukturni element</i>	<i>Področje (cm⁻¹)</i>
C-H (alkani, alkeni)	2800–3100	(C=O) anhidridi	1710–1870
C-H (alkini)	3280–3320	(C=O) kislinski kloridi	1720–1790
O-H	2700–3650	(C=O) peroksi kisline	1740–1820
N-H	3000–3500	(C=O) nasičeni estri	1730–1750
⁺ N-H	2300–2700	(C=O) α,β-nenasičeni estri	1710–1730
S-H	2550–2600	(C=O) enol estri	1740–1800
P-H	2350–2450	(C=O) laktomi	1730–1820
C≡C	2100–2250	(C=O) nasičeni aldehidi	1710–1740
C≡N	2200–2250	(C=O) nenasičeni aldehidi	1650–1720
N ₂ ⁺	2220–2280	(C=O) nasičeni ketoni	1690–1730
S-C≡N	2140–2190	(C=O) nenasičeni ketoni	1650–1730
CO ₂	2370	(C=O) 1,2-diketoni	1700–1770
-N=C=O	2220–2260	(C=O) α-halo ketoni	1720–1770
-N ₃	2130–2170	(C=O) karboksilne kisline	1680–1730
N=C=N	2130–2170	(C=O) amidi	16540–1700
C=C=O	2140–2180	(C=O) β-laktami	1740–1770
N=C=S	1990–2140	(C=O) γ-laktami	1690–1710
C=N ⁺ =N ⁻	2080–2120	(C=O) imidi	1690–1770
C=C=N	1975–2025	(C=O) uretani	1690–1740
C=C=C	1930–1970	(C=O) tioestri	1680–1730

Merimo lahko trdne, praškaste in tekoče vzorce. Za pripravo vzorcev uporabljamo nosilce, ki ne absorbirajo svetlobe v IR območju med 4000 – 400 cm^{-1} (alkalijski halogenidi: NaCl, KBr, CsI, CsBr, AgCl).

Snemanje spektrov izvajamo na tri načine:

- Pri trdnih spojinah stisnemo tableto iz dobro zmlete homogene zmesi spojine in kalijevega bromida.
- Pri tekočih vzorcih naneseemo par kapljic spojine v obliki filma med dve ploščici iz natrijevega klorida ali naneseemo vzorec na ZnSe ploščico.
- Pri raztopinah posnamemo IR spekter v NaCl kiveti. Vzorčno kiveto napolnimo z raztopino vzorca, referenčno kiveto pa s čistim topilom.

Za kvantitativno IR analizo merimo absorbanco (A). Po Beer-Lambertovemu zakonu je absorbanca (A) premosorazmerna koncentraciji:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

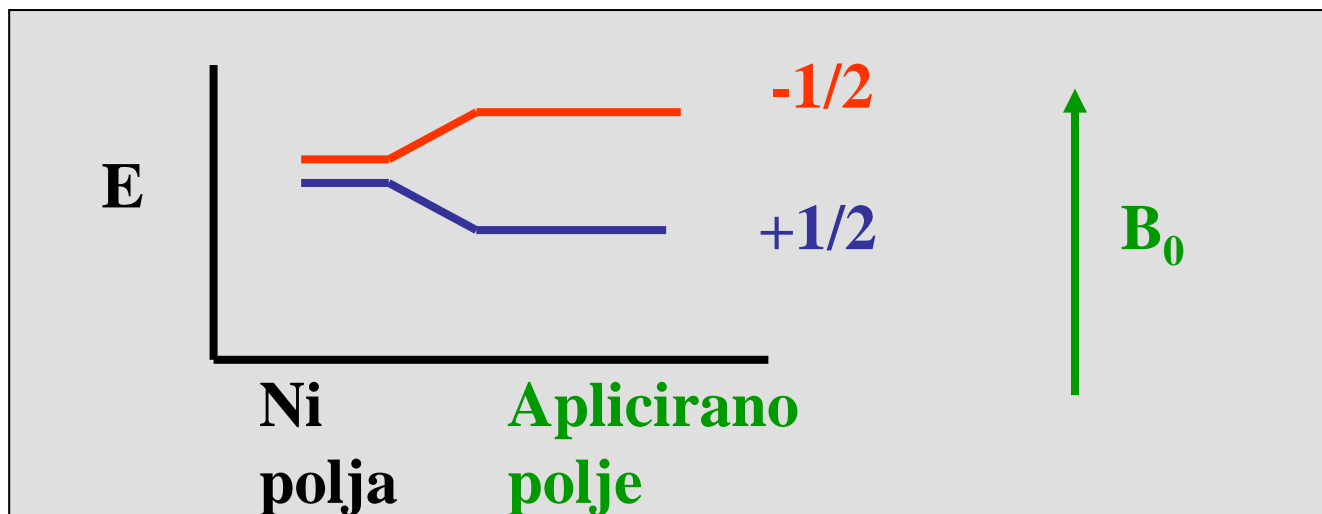
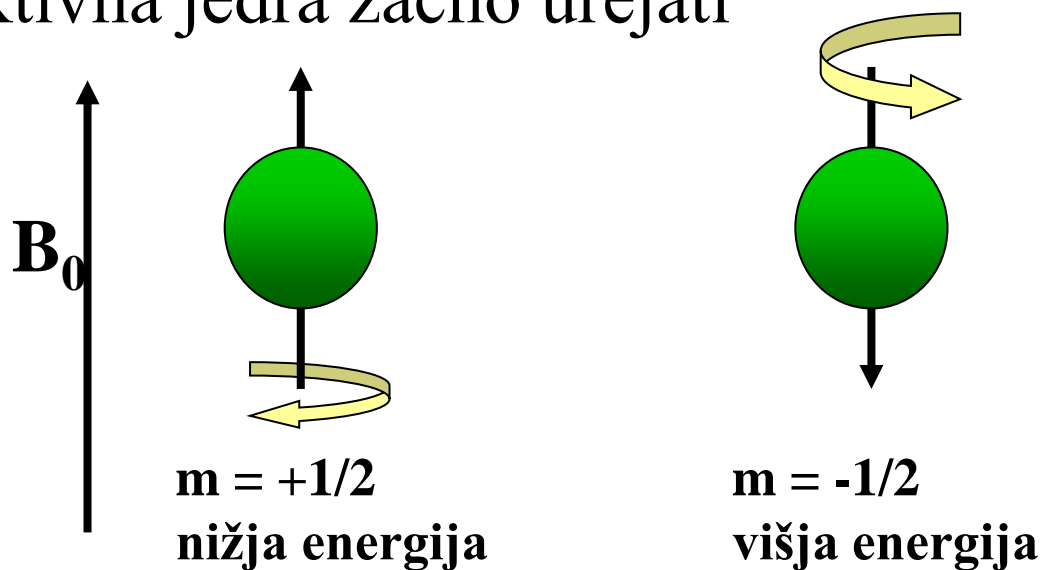
NMR-jedrska magnetna resonanca

- je spektroskopska metoda pri kateri opazujemo **jedra atomov**

Pogoj za NMR aktivnost jedra je **liho število protonov, nevtronov ali pa obeh v jedru**

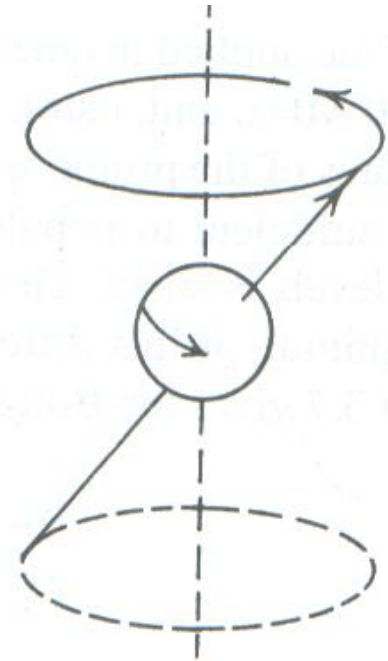
Jedro	NMR aktivnost	Pogostost v naravi	Jedro	NMR aktivnost	Pogostost v naravi
^1H	+	99.985	^{16}O	-	99.759
^2H (D)	+	0.015	^{17}O	+	0.037
^3H (T)	+	0	^{18}O	-	0.204
^{12}C	-	98.89	^{19}F	+	100
^{13}C	+	1.11	^{31}P	+	100
^{14}N	+	99.63	^{35}Cl	+	75.53
^{15}N	+	0.37	^{37}Cl	+	24.47

V prisotnosti zunanje magnetnega polja se magnetno aktivna jedra začno urejati



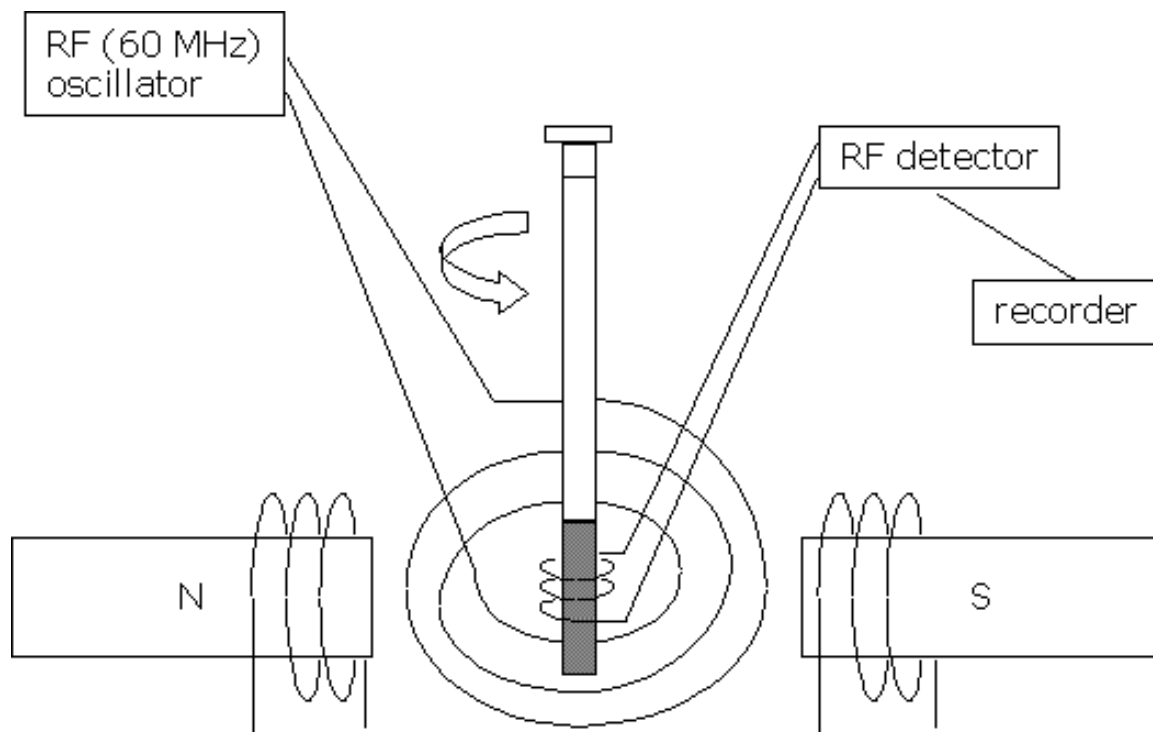
Razlika v energiji obeh nivojev je odvisna od giromagnetnega razmerja jedra (γ) in jakosti zunanega magnetnega polja (B_0). Frekvenca valovanja (ν), pri kateri vzbudimo vsa jedra določenih atomov, je resonančna frekvenca jedra (Larmorjeva frekvenca) in je enaka:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$



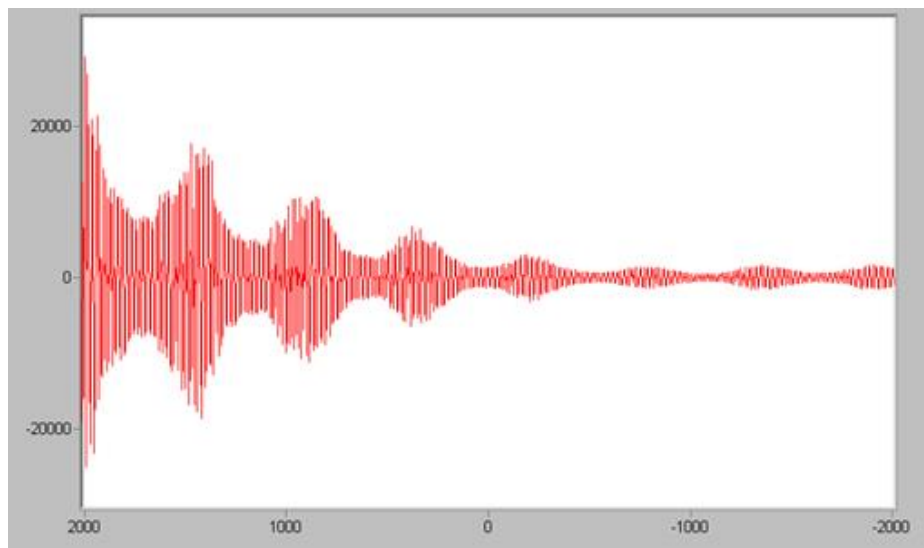
NMR spektrometer (Pulzni-Furier Transform (FT) instrument)

Princip delovanja: magnetno aktivna jedra (npr. ^1H jedra) v zunanjem magnetnem polju (B_0) z elektromagnetnim valovanjem v radiofrekvenčnem območju (60-1000 MHz) vzbudimo, da preidejo iz nivoja z nižjo energijo na nivo z višjo energijo. Vzbujena jedra se ob prenehanju obsevanja počasi iznihavajo (relaksirajo oz. prehajajo na nižji energetski nivo), sprejemna tuljava (detektor) pa sprejema signale, ki jih jedra pri tej relaksaciji oddajajo

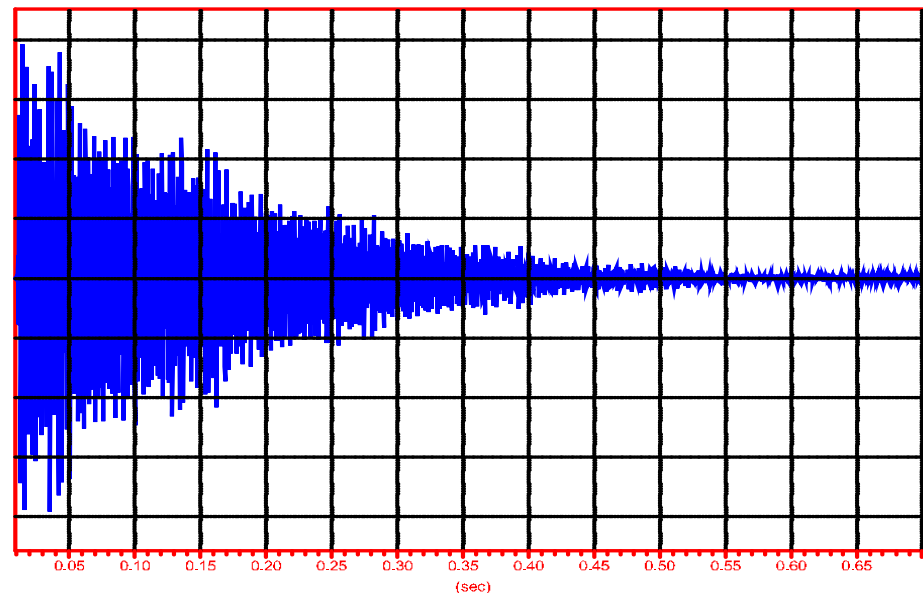


Vzbujena jedra izgubljajo energijo in se vračajo v osnovno spinsko stanje-**RELAKSACIJA**

FID-Free Induction Decay - Seštevek kombinacij emitiranih frekvenc vseh jeder

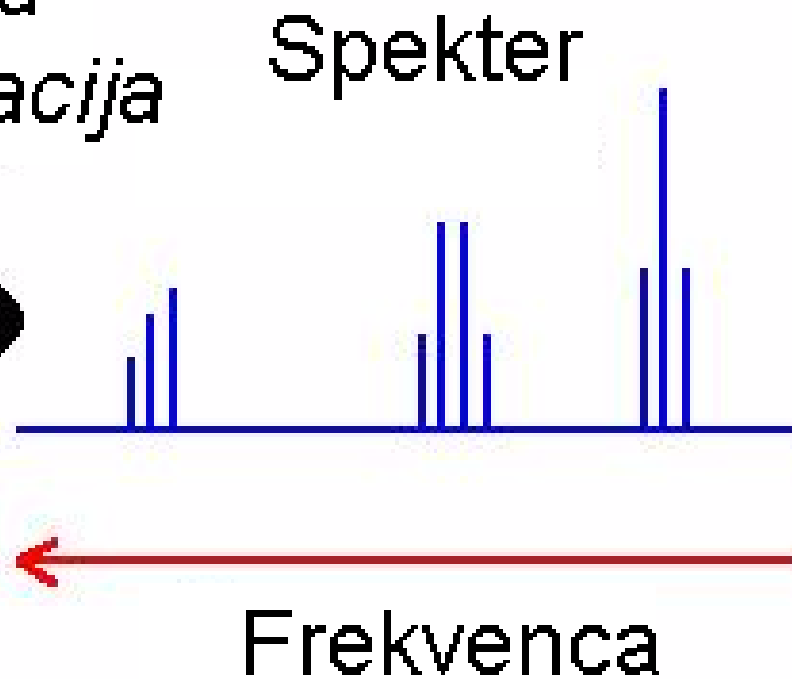
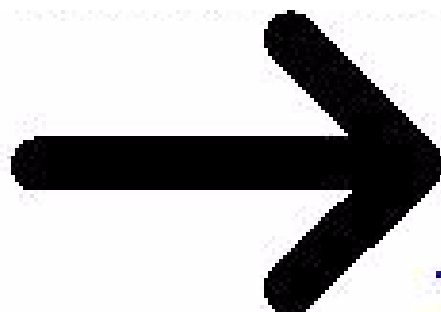
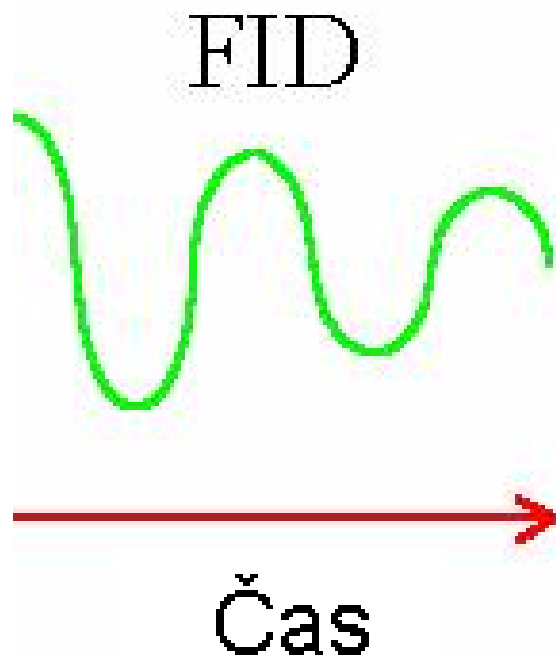


ČAS



Matematična operacija

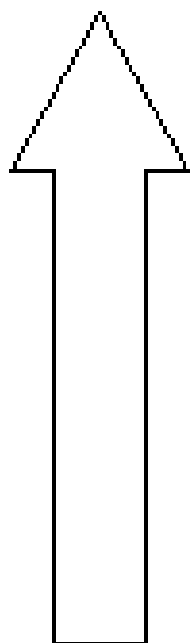
Fourjerjeva transformacija



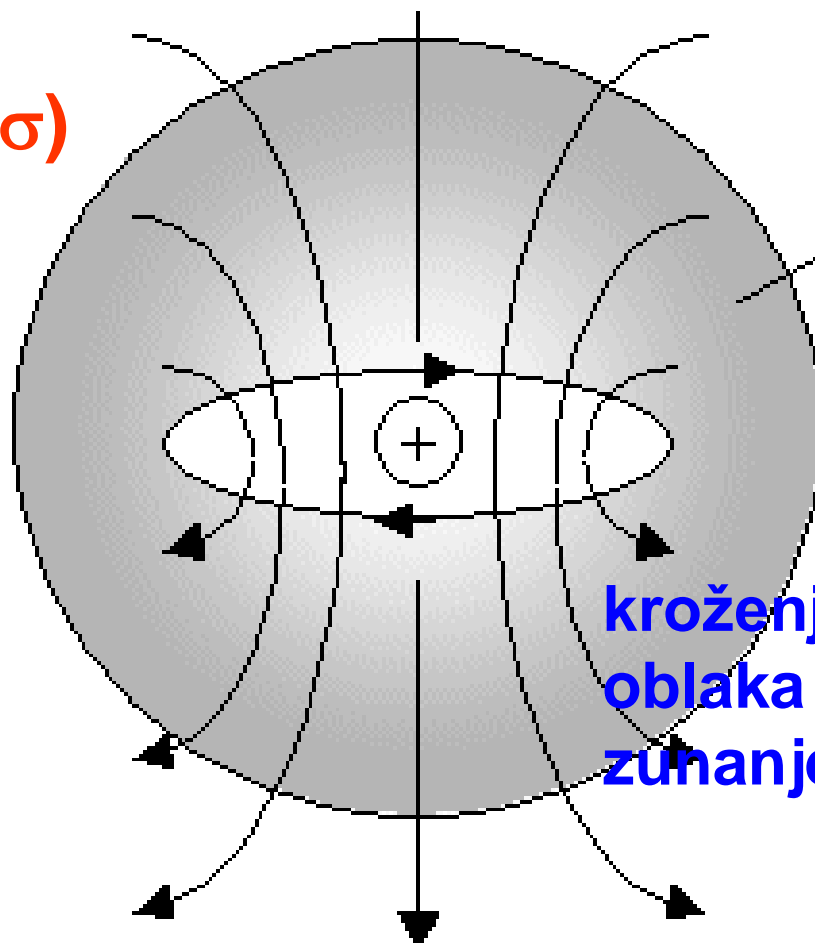
Izvor razlik v resonančnih frekvencah jeder - kemijski premik

efektivni polje, ki ga
jedro čuti :

$$B_{eff} = B_0 (1 - \sigma)$$



B_0 aplicirano



Oblak
elektronov

kroženje elektronskega
oblaka pod vplivom
zunanjega magn.polja B_0

inducirano magnetno polje ob jedru
usmerjeno v nasprotni smeri kot B_0

Razlika v resonančnih frekvencah protonov v različnih okoljih je zelo majhna.

$$\text{Kemijski premik } \delta = \frac{\text{res. frekvenca} - \text{res. frekvenca standarda}}{\text{frekvenca spektrometra}} \times 10^6$$

Najpogosteje uporabljan standard je tetrametilsilan (TMS): $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

Resonančne frekvence jeder v NMR spektrih podajamo relativno glede na dogovorjen standard v delih na milijon (ppm – parts per million) ker je:

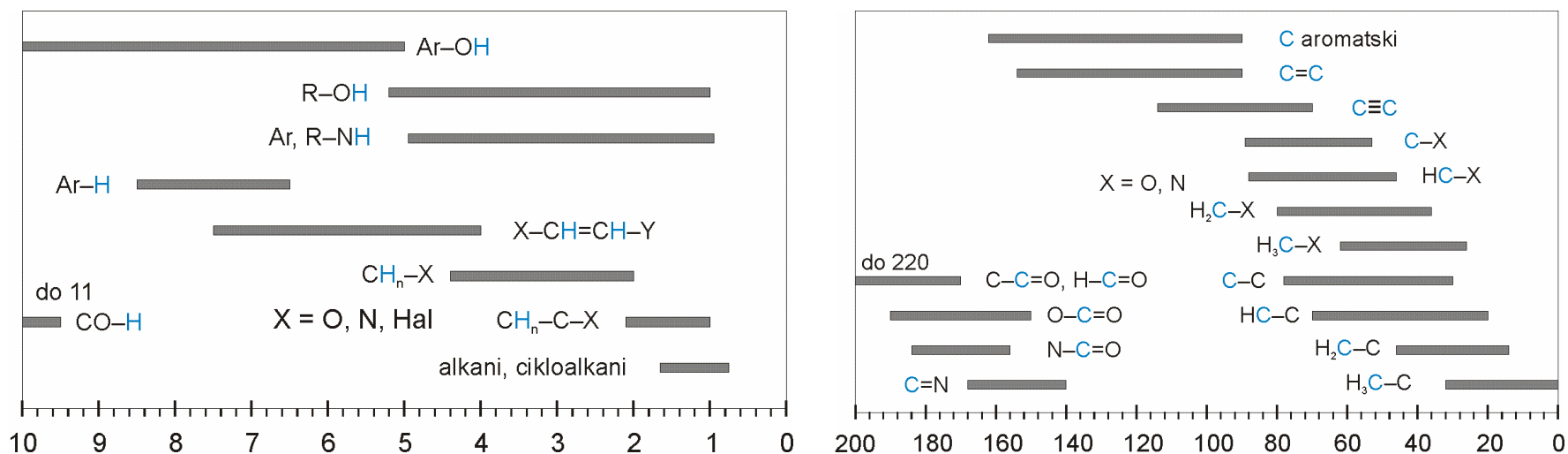
- resonančna frekvenca odvisna od gostote zunanega magnetnega polja (na različnih NMR instrumentih bi istovrstna jedra resonirala pri drugačni frekvenci)
- razlika v resonančnih frekvencah dveh jeder včasih zelo majhna (nekaj Hz ali še manj), absolutno merjenje frekvence na 0,1 Hz natančno pri frekvenci npr. 300 MHz pa je praktično nemogoče

Kemijski premik določenega jedra v nekem okolju je močno odvisen od:

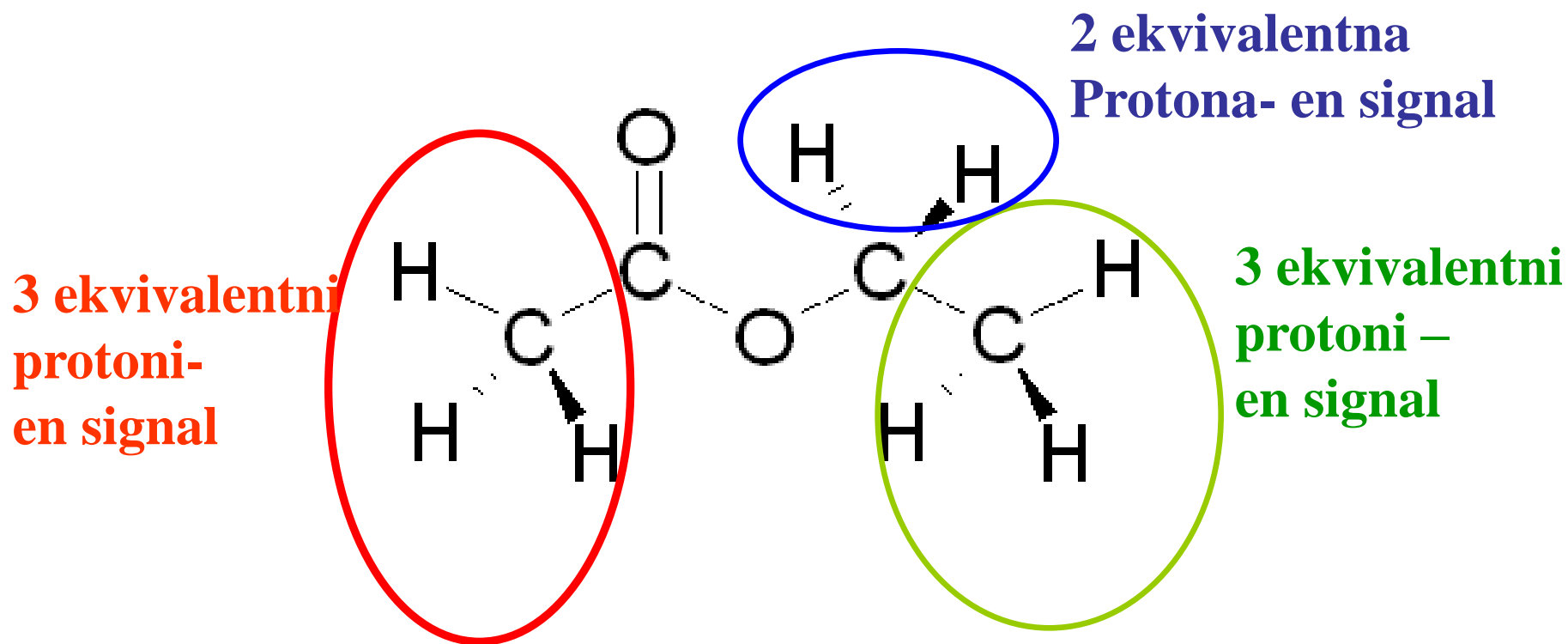
- elektronske gostote okoli jedra

Na elektronsko gostoto okoli jedra pa vplivajo tudi sosednja jedra.

Posledica tega je, da se vrhovi jeder v različnih funkcionalnih skupinah pojavljajo v spektru pri različnih, vendar za neko skupino značilnih kemijskih premikih. Zato lahko iz kemijskega premika jedra sklepamo na to, v kakšnem molekularnem okolju se to jedro nahaja.

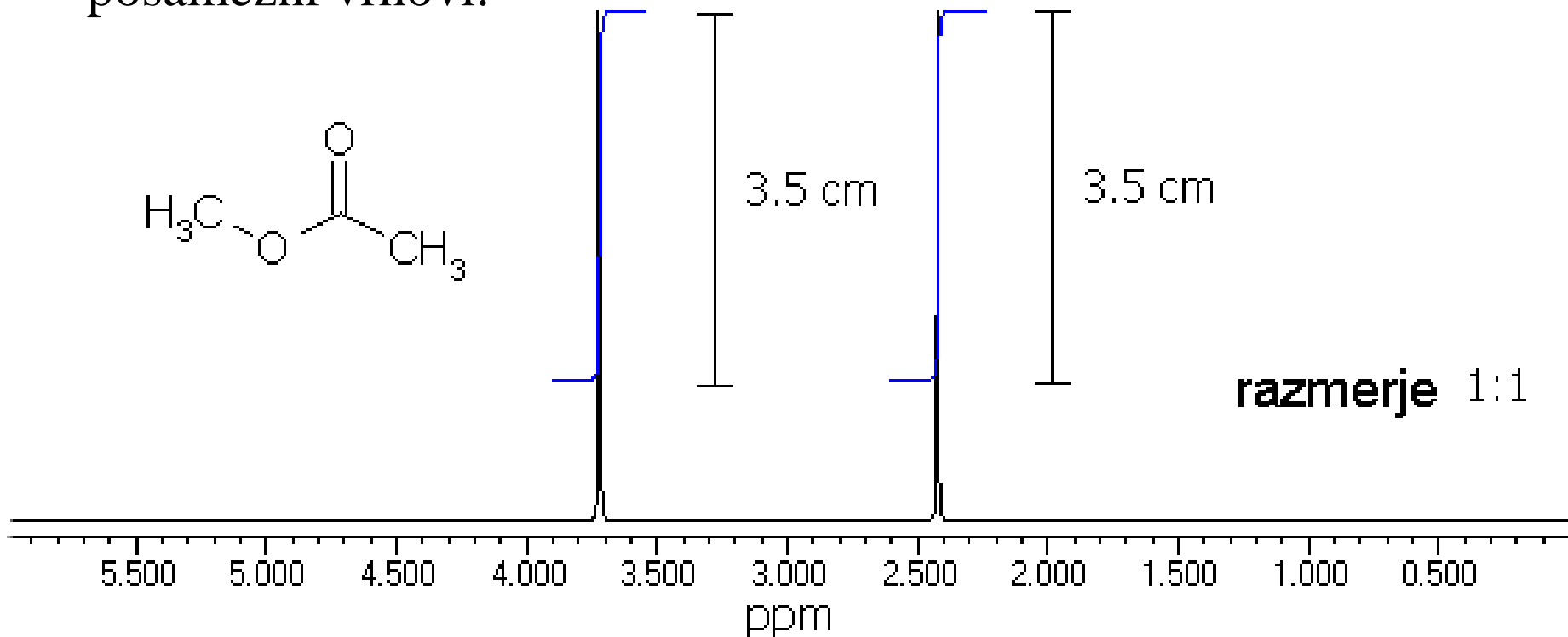
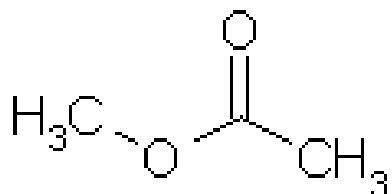


Vsi protoni, ki se nahajajo v kemijsko enakem okolju, so **kemijsko** (in ponavadi tudi **magnetno**) **ekvivalentni**. Ti magnetno ekvivalentni protoni so v resonanci pri istem kemijskem premiku.



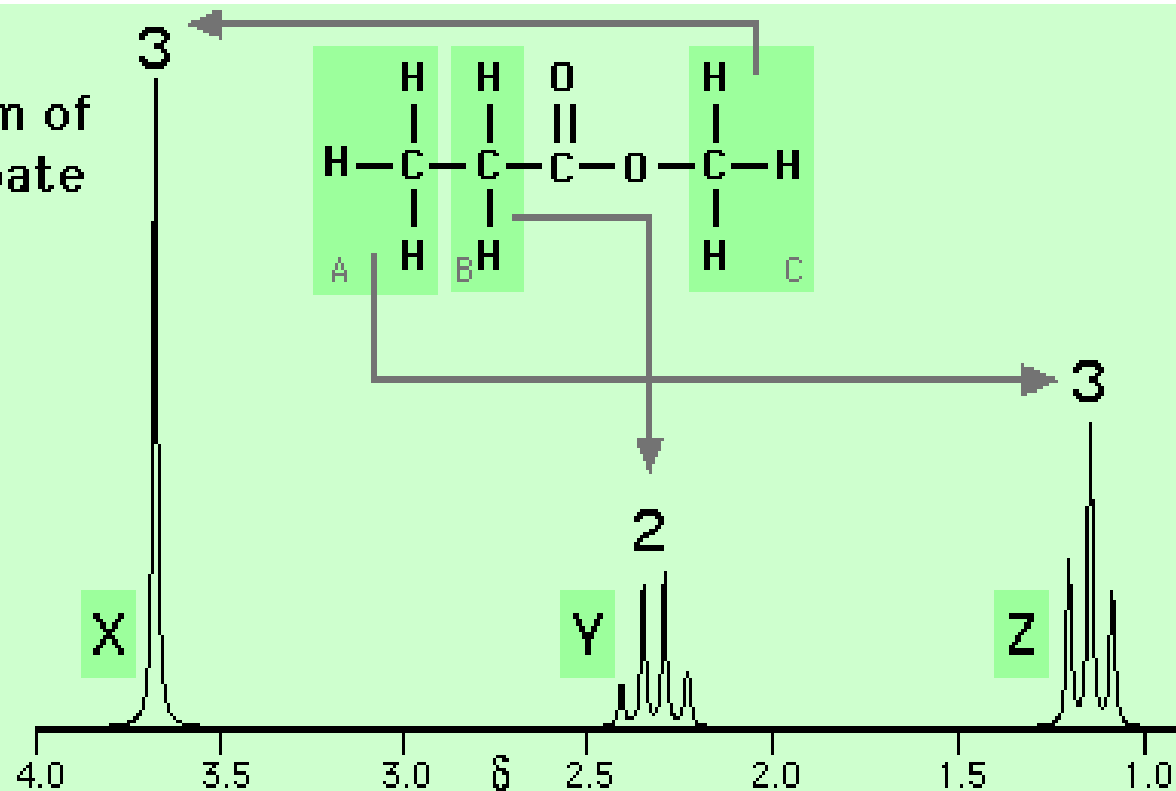
NMR spektrometer lahko integrira vse signale (izračuna površino pod vsakim signalom).

- Intenziteta signala pri določenem kemijskem premiku je sorazmerna z množino teh jeder. V protonskih spektrih lahko iz relativnih intenzitet vrhov (ploščin vrhov oz. integralov) v spektru izračunamo razmerja med številom protonov, ki jih predstavljajo posamezni vrhovi.

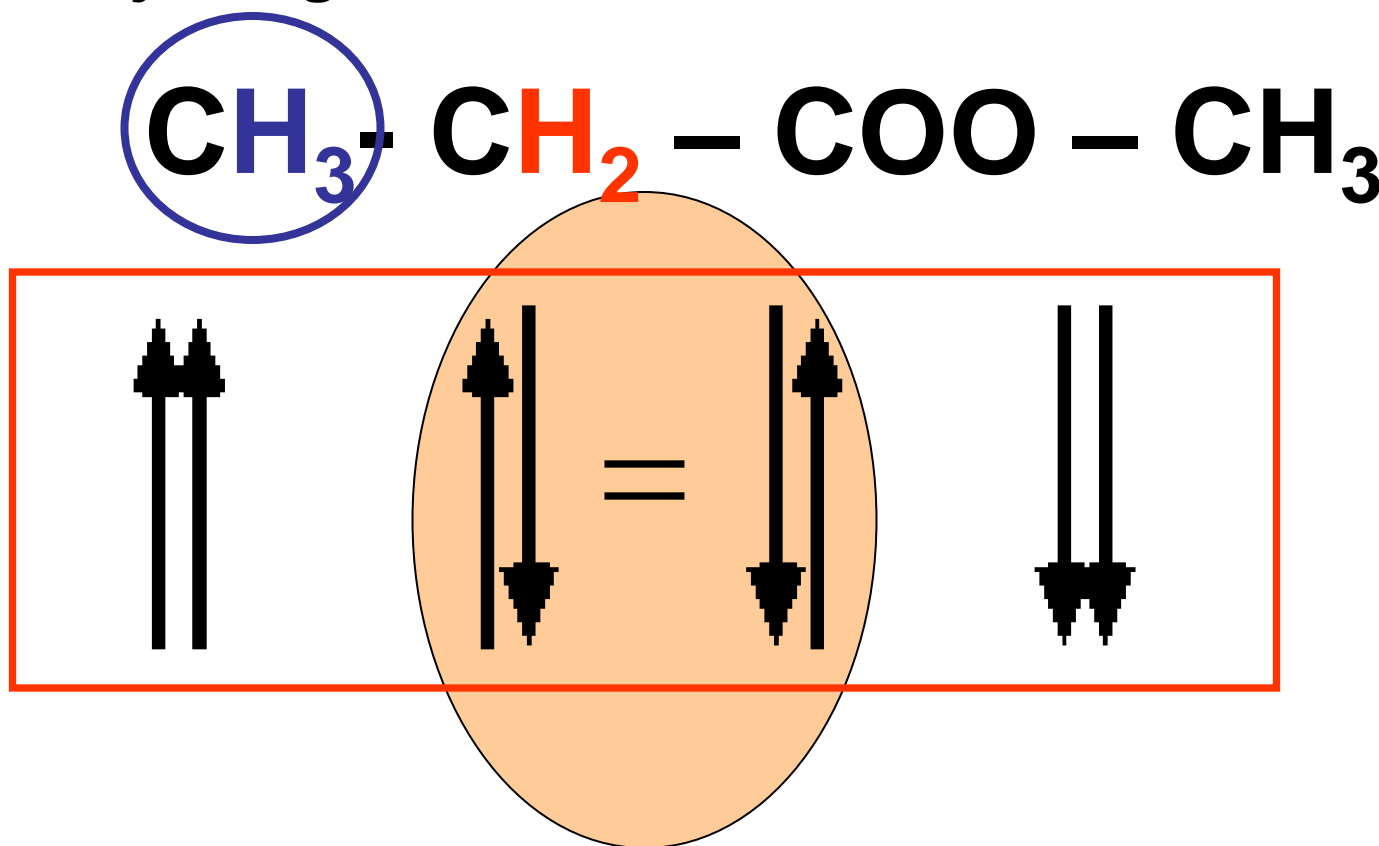


- Večina NMR spektrov vsebuje še dodatno informacijo, ki je posledica medsebojnega delovanja magnetno aktivnih jeder. Ta vpliv se izkazuje v cepitvi vrhov na več črt. Pojav po eni strani spekter zaplete, po drugi pa daje veliko informacij o medsebojnih odnosih med jedri v molekulah.

^1H nmr spectrum of methyl propanoate

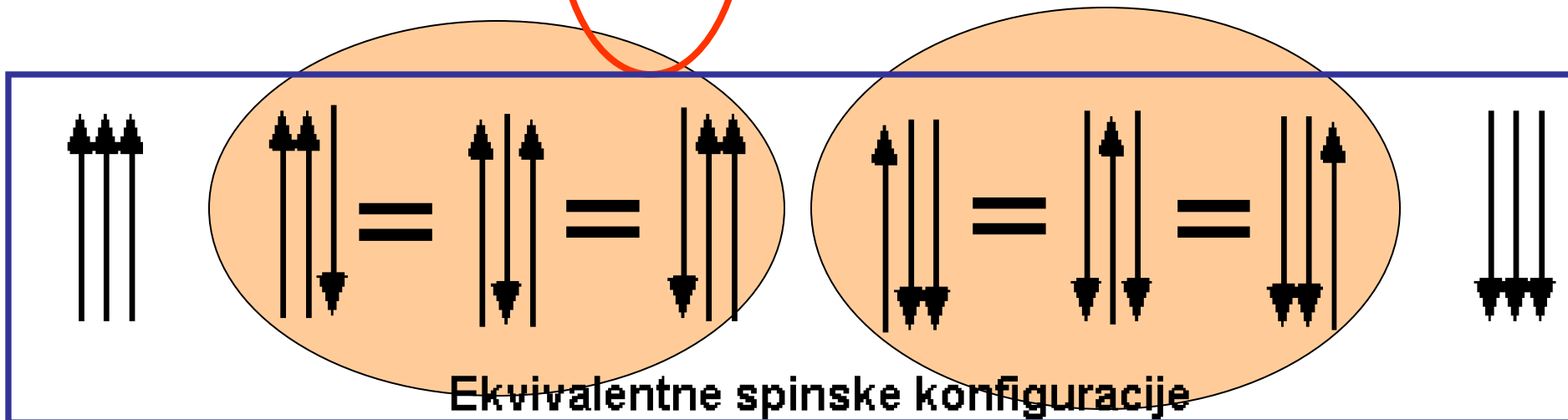
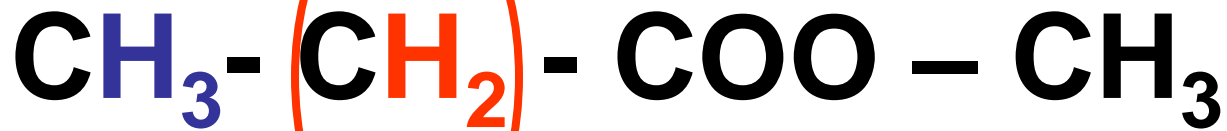


Vzrok razcepitve signala je **interakcija jedra s sosednjimi jedri**, ki imajo magnetni moment



Statistično **metilna skupina** vidi 3 različna magnetna okolja v razmerju

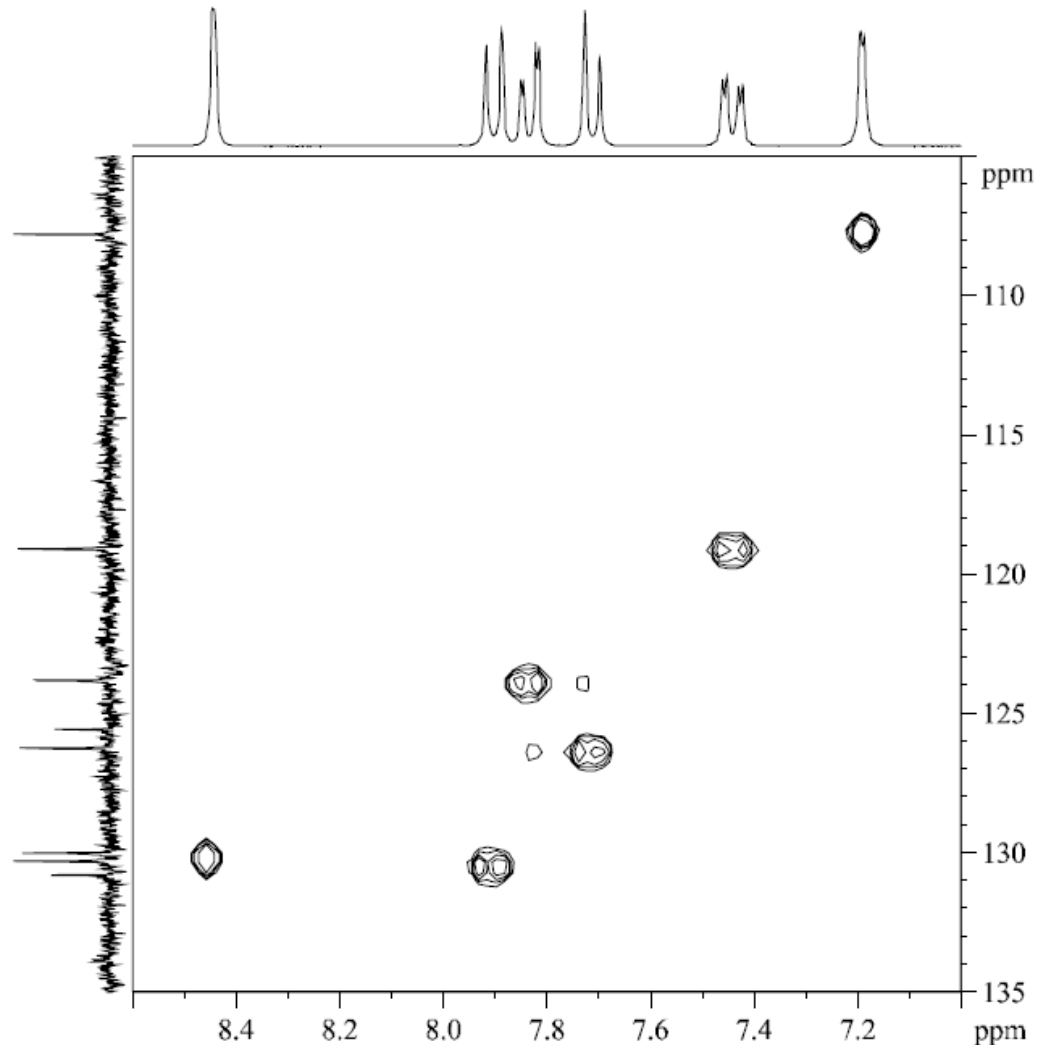
1 : 2 : 1



Statistično **metilenska skupina** vidi 4 različna magnetna okolja v razmerju

1 : 3 : 3 : 1

Interpretacijo NMR spektrov nam olajšajo dvodimenzionalni (2D) NMR spektri (^1H - ^1H , ^1H - ^{13}C ipd.), kjer dobimo signale v primeru sklopljenih jeder (jeder, ki medsebojno vplivajo na kemijski premik).



2D ^1H - ^{13}C NMR spekter.

Reologija

Reologija je znanost o tokovnem obnašanju in deformaciji snovi ter materialov pod vplivom delovanja sile

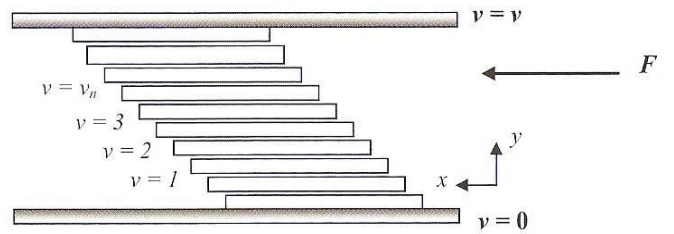
Pomeni proučevanje deformacije in toka snovi

Osnove

- **Strižni tok**

Pri strižnem toku se gradniki tekočine premikajo eden mimo drugega.

Tekočina se toku upira z njeno viskoznostjo, pri čemer določena hitrost toka zahteva določeno silo.



- **Strižna hitrost**

Tekočina ob meji s trdno ploščo prevzame hitrost plošče. Ena ploskev miruje, medtem ko se druga giblje s konstantno hitrostjo (v) v smeri x . Hitrost vsake sosednje plasti pri pogojih enostavnega striga linearno narašča glede na sosednjo. Sprememba hitrosti plasti tekočine v smeri y , pravokotno na smer x , imenujemo strižna hitrost.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$$

- **Strižna napetost**

Strižna napetost je sila, ki nastane s tokom in deluje v smeri toka, na enoto ploskve.

$$\tau_{xy} = \frac{F_x}{A}$$

- **Viskoznost**

Viskoznost je odpor proti drsenju tekočine oz. notranje trenje tekočine.

Viskoznost idealnih tekočin je po Newtonovem zakonu določena kot proporcionalni faktor med strižno napetostjo (τ) in strižno hitrostjo ($\dot{\gamma}$).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

- **Strižna deformacija**

Strižna deformacija (γ) predstavlja tan kota deformacije telesa kot posledica delovanja strižne sile.

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L}$$

Za viskoelastično telo velja: strižna deformacija je proporcionalna strižni defomaciji, proporcionalni faktor pa je strižni modul (G^*), ki ga sestavljata elastični modul (G') in viskozni modul (G'').

$$\tau = G^* \cdot \gamma$$

V primeru idelanega trdnega telesa velja $G^* = G'$, v primeru idealne tekočine pa $G^* = G''$

REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

- **Newtonske tekočine**

Imajo konstantno viskoznost pri konstantnem tlaku in temperaturi ne glede na tokovne pogoje.

Z naraščajočo temperaturo pa viskoznost tekočine pada zaradi povečanega gibanja osnovnih molekul oz. delcev tekočine.

- **Nenewtonske tekočine**

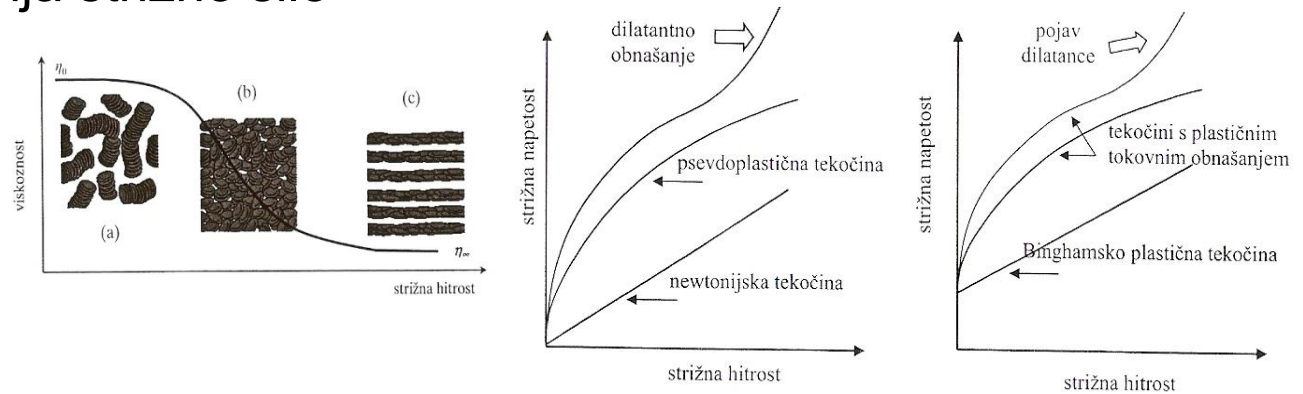
Njihova viskoznost pri danem tlaku in temperaturi ni konstantna, zato potrebujemo za opis reološkega obnašanja nenewtonskih tekočin še podatke o strižni hitrosti in o času delovanja striga.

Spreminjanje viskoznosti nenewtonskih tekočin je posledica preurejanja notranje strukture tekočine pod vplivom delovanja strižne sile.

Nenewtonske tekočine

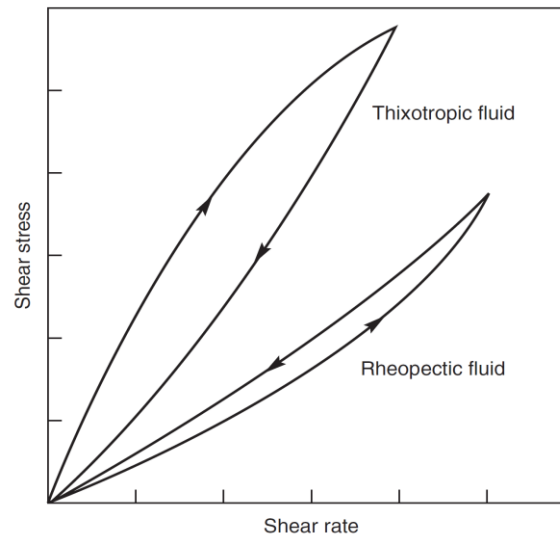
1. Časovno neodvisne nenewtonske tekočine - viskoznost je odvisna le od jakosti delovanja strižne sile

- psevdoplastične
- plastične
- dilatantne



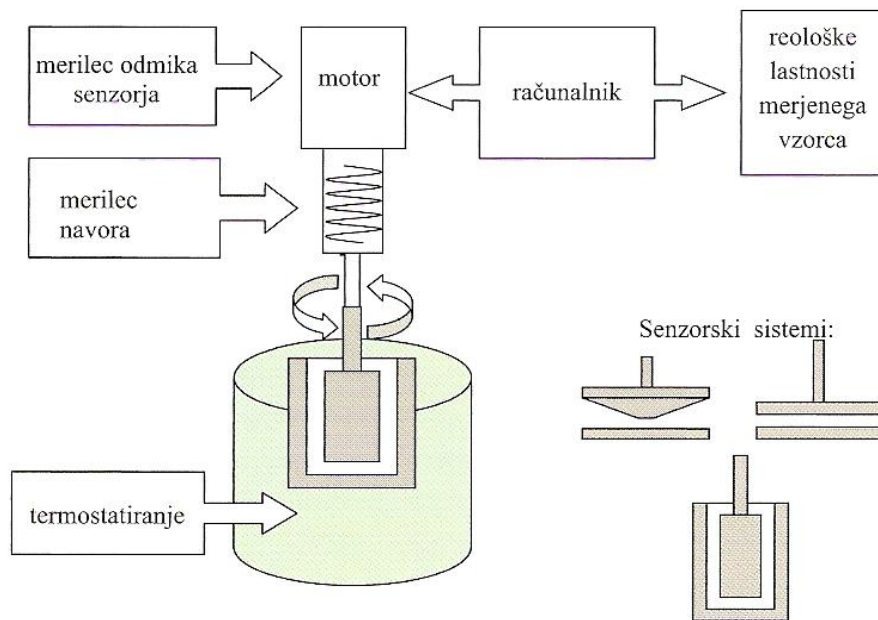
2. Časovno odvisne nenewtonske tekočine – viskoznost se spreminja pri konstantnih strižnih pogojih tudi s časom in smerjo delovanja striga

- tiksotropne
- reopektične



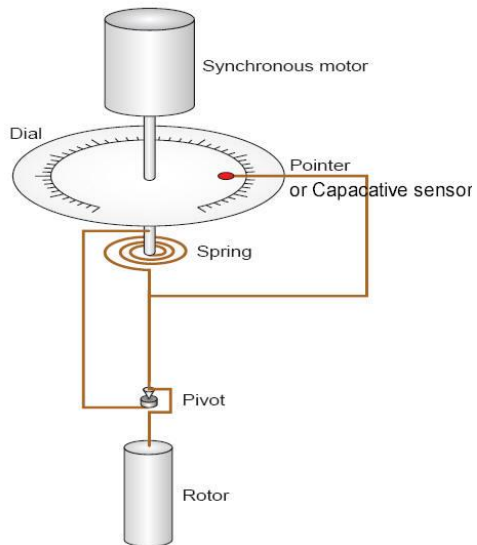
Proučevanje reološkega obnašanja tekočin omogočajo različni instrumenti kot so viskozimetri in reometri.

Rotacijski reometri so instrumenti, ki se najpogosteje uporabljajo za proučevanje reološkega obnašanja nenevtonskih tekočin. Merilni sistem je sestavljen iz dveh delov, od katerih lahko eden miruje in drugi rotira ali obratno, lahko pa tudi oba rotirata.





Spring System



Digital Encoder System

