

# ANALITIČKA KEMIJA II

---

- uvod; normizacija; mjeriteljstvo; intelektualno vlasništvo
- osnove statistike
- Boltzmannova raspodjela
- atomska spektroskopija
- **infracrvena (IR) i Ramanova spektroskopija**

## INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

- područje:  $12800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  ili  $0,78\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$
- podjela:
  - **blisko (engl. *near infrared*, NIR):**  $12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  ili  $0,78\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$
  - **srednje (engl. *middle infrared*, MIR):**  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  ili  $2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$
  - **daleko (engl. *far infrared*, FIR):**  $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  ili  $25\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$

○ Hookeov zakon

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

konstanta sile veze

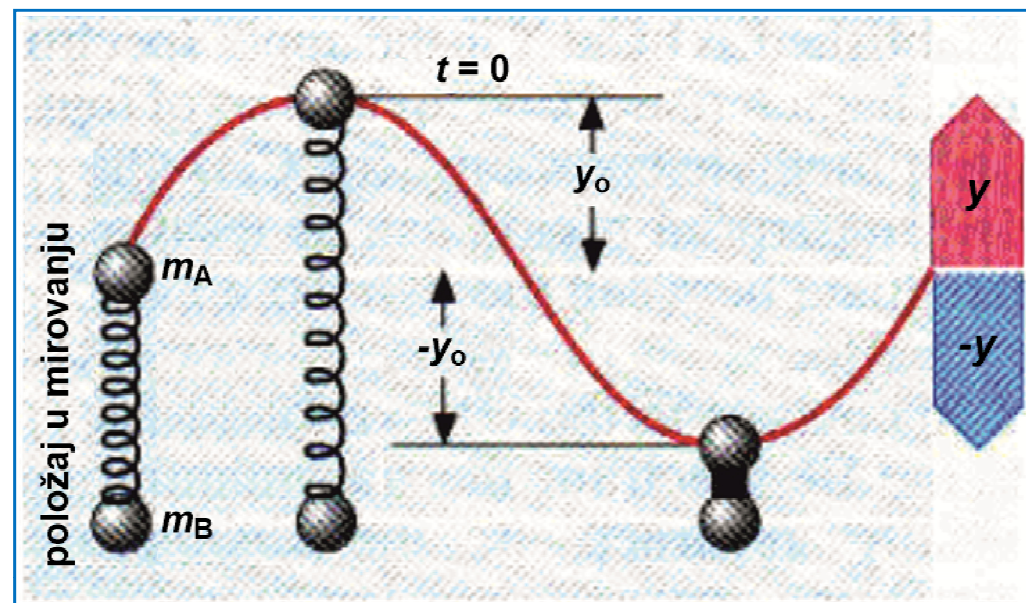
reducirana masa

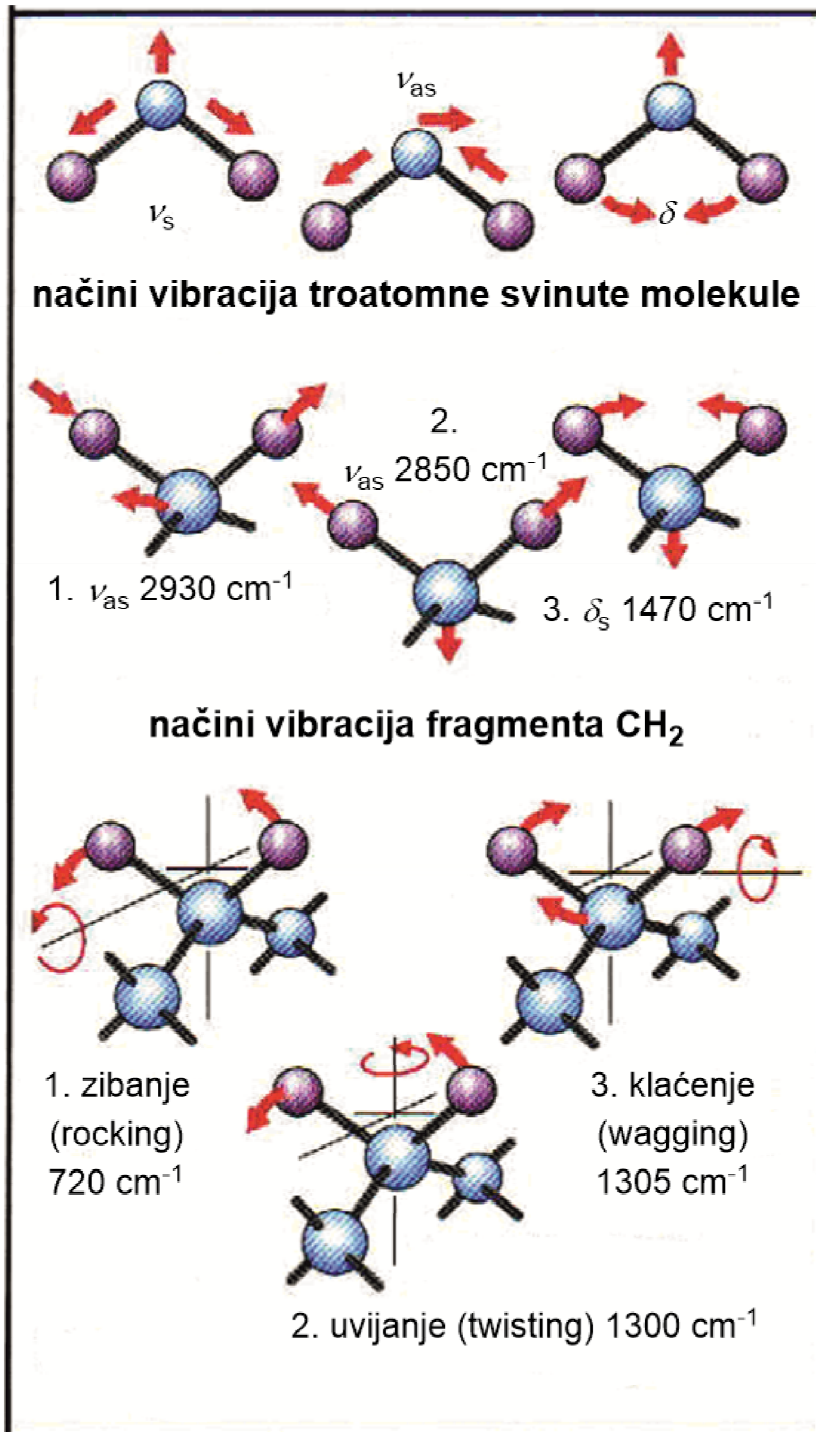
$$\tilde{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

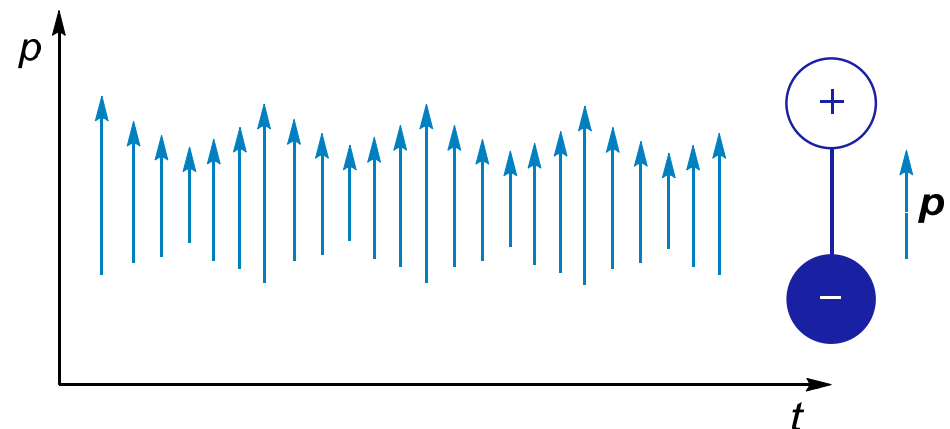
○ konstanta sile veze,  $k$ :

- jednostruke:  $5,0 \cdot 10^2$  N/m
- dvostruke:  $1,0 \cdot 10^3$  N/m
- trostruke:  $1,5 \cdot 10^3$  N/m

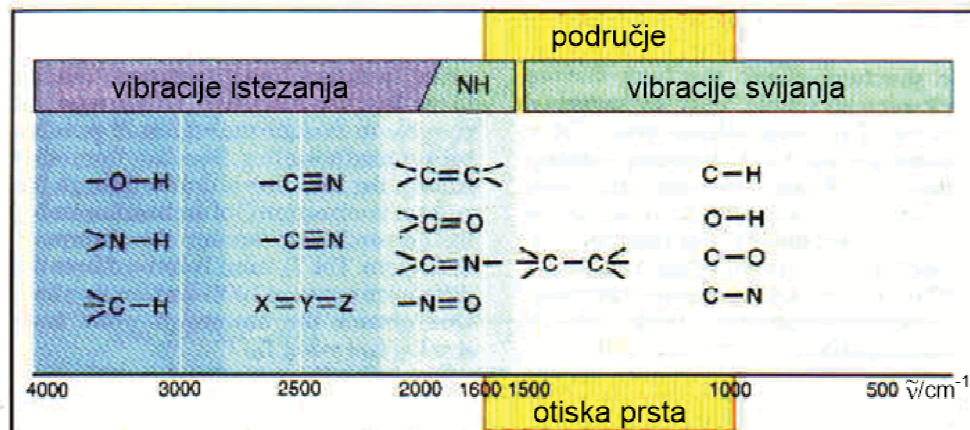




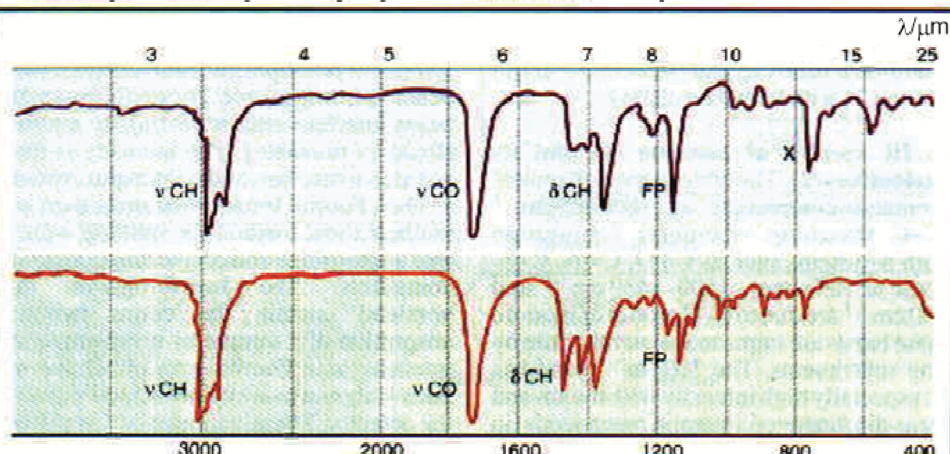
- vibracije:
  - **rastezanje**
  - **svijanje**
- broj vibracija:
  - linearne molekule:  **$3N-5$**
  - nelinearne molekule:  **$3N-6$**
- uvjet aktivnosti u IR spektru:
  - **promjena električnog dipolnog momenta,  $p$**



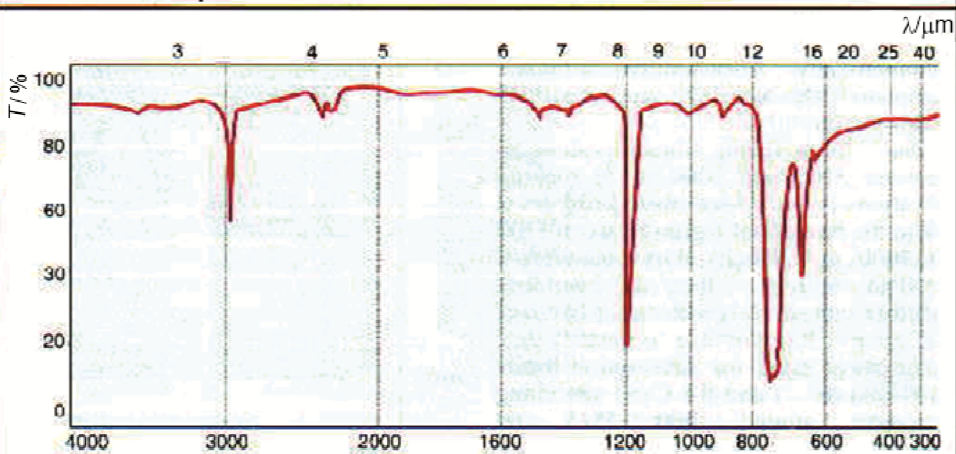




vibracije istežanja i svijanja u infracrvenom spektru



infracrveni spektri uzoraka



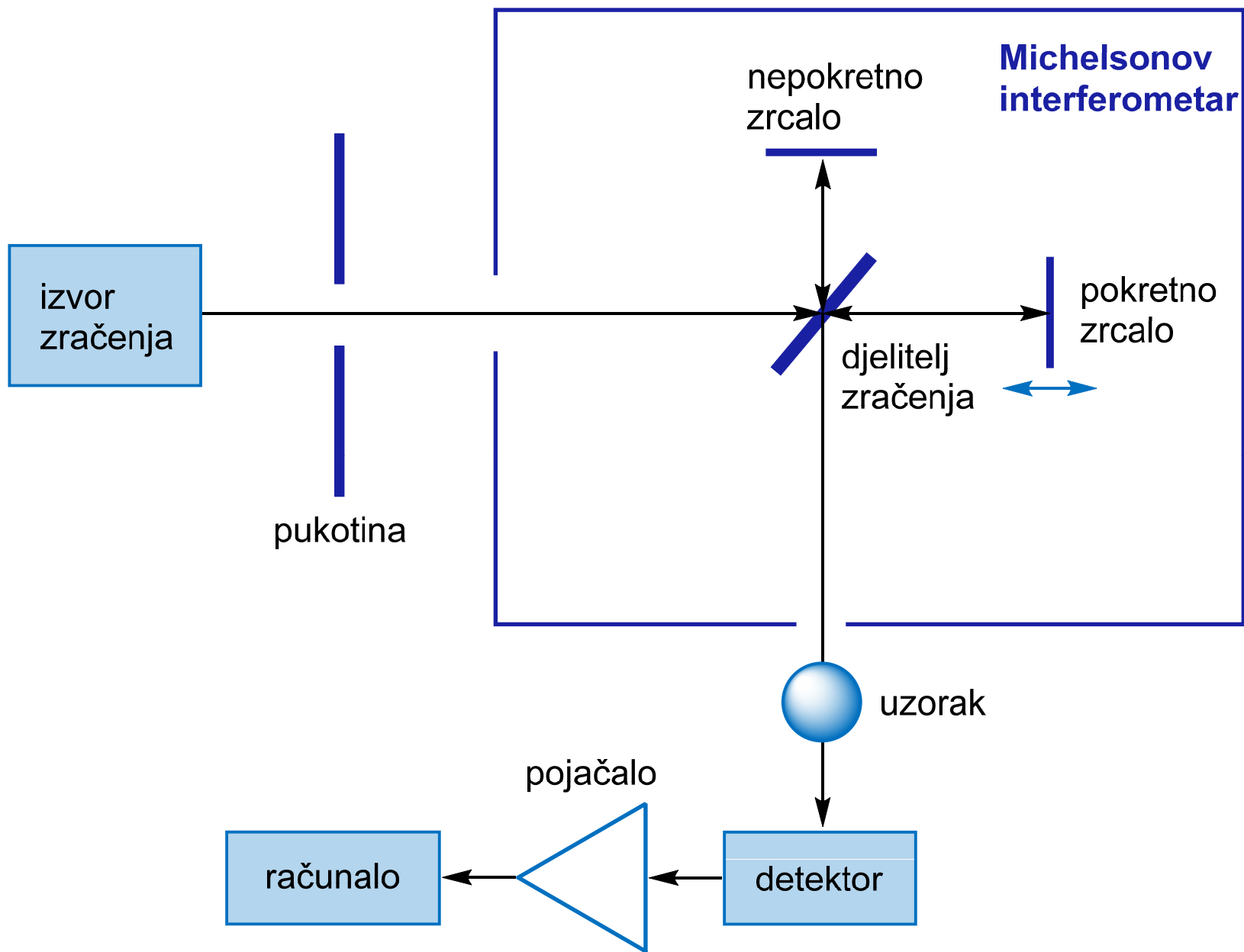
infracrveni spektar otapala triklormetana

o funkcijske skupine

o heksan-2-on  
(CH3CH2CH2CH2COCH3)

o heksan-3-on  
(CH3CH2CH2COCH2CH3)

o otapalo



**Shematski prikaz FT-IR spektrometra**

1. Infracrveni spektar CO ima vibracijski apsorpcijski maksimum pri  $2170 \text{ cm}^{-1}$ .

a) Kolika je konstanta sile veze dvoatomne molekule CO?

b) Pri kojem se valnom broju pojavljuje odgovarajući maksimum  $^{14}\text{CO}$ ?

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow k = 4\pi^2 c^2 \mu^2 \tilde{\nu}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

a)  $\mu = \frac{12u \cdot 16u}{(12+16)u} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$        $\tilde{\nu} = 2170 \text{ cm}^{-1} = 217000 \text{ m}^{-1}$

$$k = (217000 \text{ m}^{-1})^2 \cdot 4\pi^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1907 \text{ N m}^{-1}$$

b)  $\mu(^{14}\text{CO}) = \frac{14u \cdot 16u}{(14+16)u} = 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

pretpostavka:  $k(^{12}\text{CO}) \approx k(^{14}\text{CO}) \Rightarrow \frac{\tilde{\nu}(^{12}\text{CO})}{\tilde{\nu}(^{14}\text{CO})} = \sqrt{\frac{\mu(^{14}\text{CO})}{\mu(^{12}\text{CO})}}$

$$\tilde{\nu}(^{14}\text{CO}) = \tilde{\nu}(^{12}\text{CO}) \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{CO})}{\mu(^{14}\text{CO})}} = 2170 \sqrt{\frac{1,14 \cdot 10^{-26}}{1,24 \cdot 10^{-26}}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$$

2. a) Izračunajte apsorpcijsku frekvenciju koja odgovara vibraciji rastezanja veze C–H uz pretpostavku da se ta skupina ponaša kao jednostavna dvoatomna molekula C–H.
- b) Ponovite račun za deuteriranu vezu.
- c) Izračunatu vrijednost usporedite s područjem očitanim iz tablica.

$k$  (jednostruka veza)  $\approx 500 \text{ N m}^{-1}$

$$\text{a) } \mu(\text{C-H}) = \frac{12u \cdot 1u}{(12+1)u} = 1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \tilde{\nu}(\text{C-H}) = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}} \sqrt{\frac{500 \text{ N m}^{-1}}{1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } \mu(\text{C-D}) = \frac{12u \cdot 2u}{(12+2)u} = 2,85 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu}(\text{C-D}) = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}} \sqrt{\frac{500 \text{ N m}^{-1}}{2,85 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 2222 \text{ cm}^{-1}$$

c) podaci iz tablica:

istezanje C–H u aromatskom spoju:  $3150\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

istezanje C–H u alifatskom spoju:  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$

3. Predvidite broj i način osnovnih vibracija molekule HCl.

HCl → dvoatomna linearna molekula ⇒

broj vibracija:  $3N-5 = 1$  osnovni način vibriranja ⇒

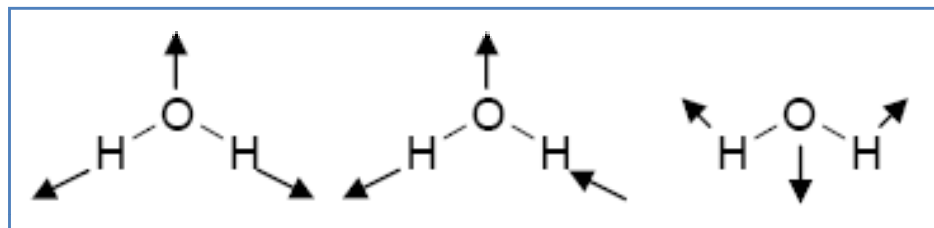
simetrično istezanje HCl:



4. Koliko osnovnih vibracijskih frekvencija možete očekivati u infracrvenom apsorpcijskom spektru: a) H<sub>2</sub>O; b) CO<sub>2</sub>?

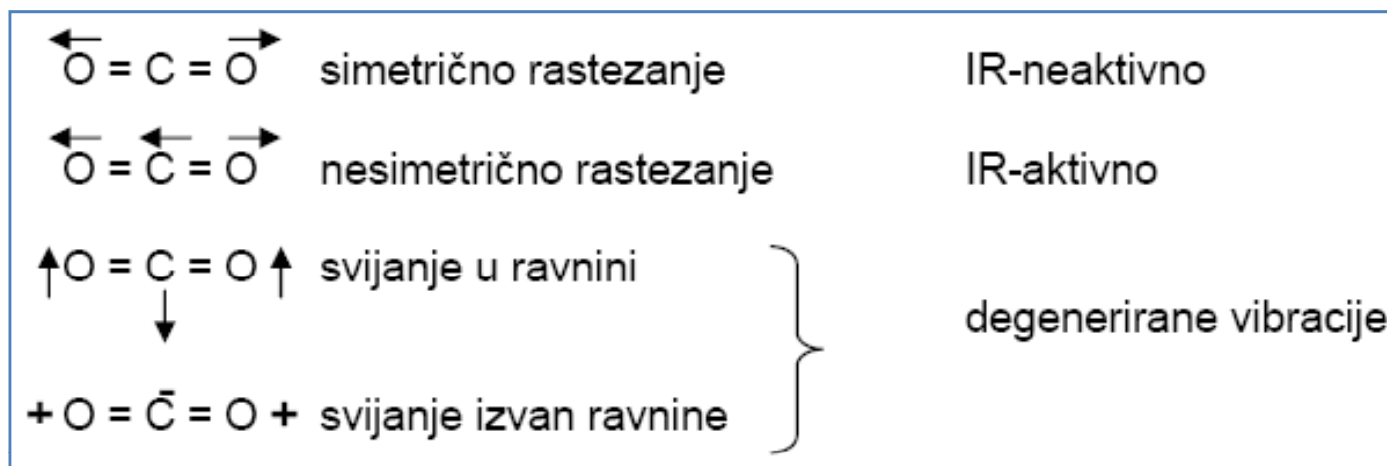
a) H<sub>2</sub>O → troatomna svinuta molekula ⇒ broj vibracija:

$3N-6 = 3$  osnovna načina vibriranja:



b) CO<sub>2</sub> → troatomna linearna molekula ⇒ broj vibracija:

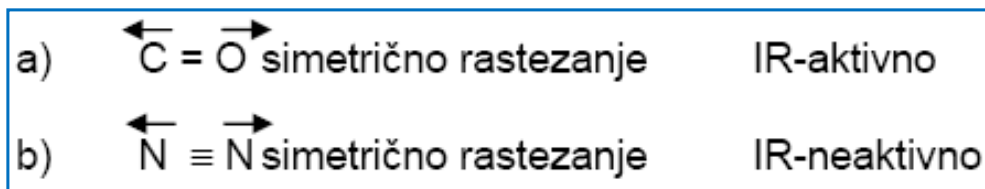
$3N-5 = 4$  osnovna načina vibriranja:



5. Skicirajte osnovne načine titranja: a) CO; b) N<sub>2</sub>.

Infracrveni spektar jednog od ovih plinova ima snažnu apsorpcijsku vrpce pri 2143 cm<sup>-1</sup> i slabu pri 4260 cm<sup>-1</sup>. Kojem plinu odgovara ovaj spektar?

Navedene apsorpcijske vrpce pripišite odgovarajućim vibracijama.



Spektar odgovara plinu CO čije se vibracije pojavljuju pri:

2143 cm<sup>-1</sup> → osnovna vibracija

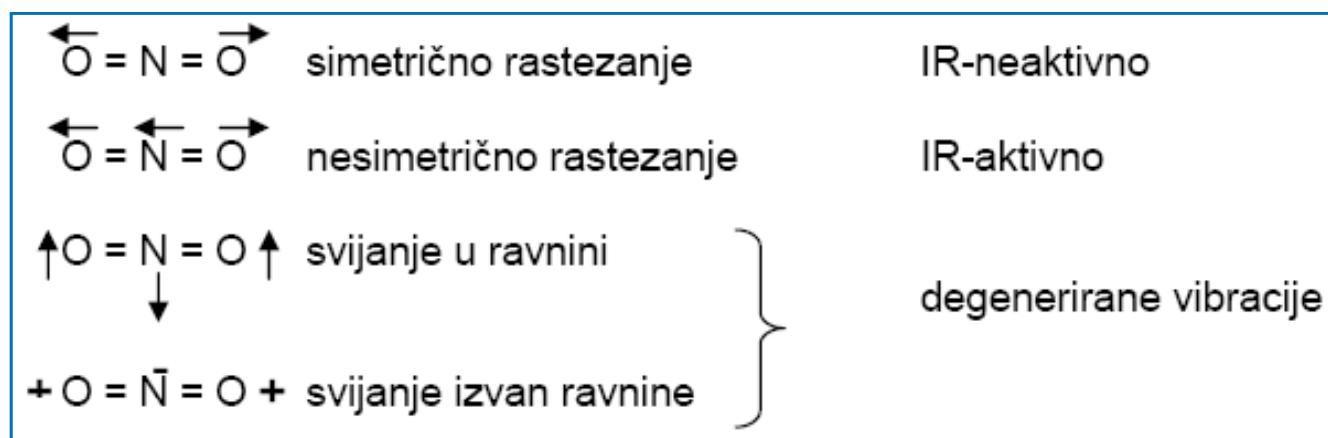
4260 cm<sup>-1</sup> → prvi gornji ili viši ton ("overtone").

6. Dušikov dioksid,  $\text{NO}_2$ , ima s obzirom na broj atoma u molekuli mogućnost postojanja u linearnoj ili svinutoj konfiguraciji. IR spektar  $\text{NO}_2$  sadrži tri jake vrpce pri  $1616 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1323 \text{ cm}^{-1}$  i  $750 \text{ cm}^{-1}$ .

Na temelju navedenih podataka pretpostavite vjerojatnu konfiguraciju  $\text{NO}_2$ . Koje se vibracije mogu pripisati navedenim vrpicama?

$\text{NO}_2 \rightarrow$  troatomna molekula

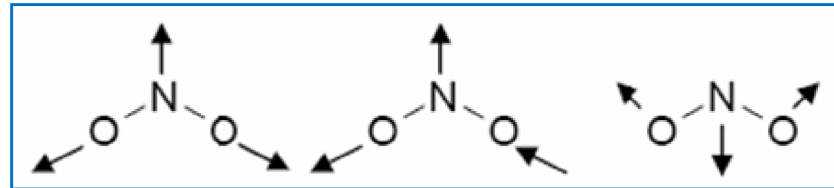
I. pretpostavka: linearna konfiguracija  $\Rightarrow$   
broj vibracija:  $3N-5 = 4$  osnovna načina titranja



rezultat: postoje 2 vibracije aktivne u infracrvenom spektru



II. pretpostavka: svinuta konfiguracija  $\Rightarrow$   
broj vibracija:  $3N-6 = 3$  osnovna načina titranja



**simetrično  
istežanje  
1323 cm<sup>-1</sup>  
(7,56 μm)**

**asimetrično  
istežanje  
1616 cm<sup>-1</sup>  
(6,19 μm)**

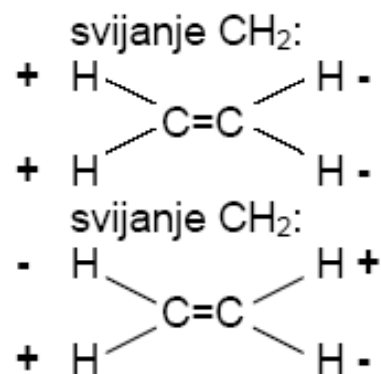
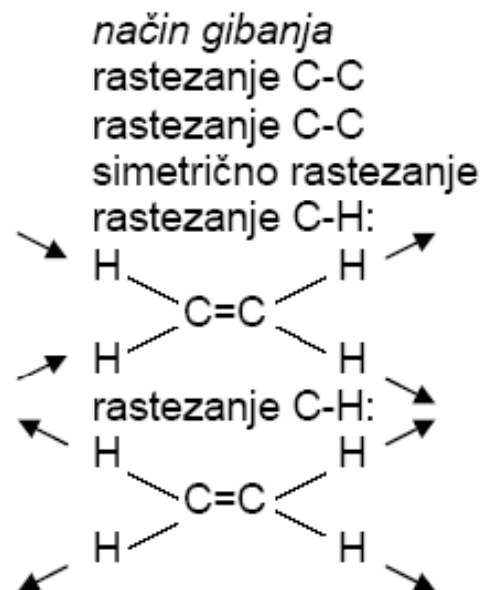
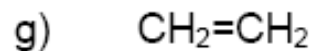
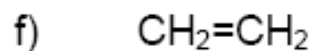
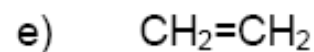
**svijanje  
750 cm<sup>-1</sup>  
(13,33 μm)**

rezultat: postoje 3 vibracije aktivne u infracrvenom spektru

rješenje: NO<sub>2</sub> je svinute konfiguracije

## 7. Jesu li navedene vibracije aktivne ili neaktivne u infracrvenom spektru?

- molekula*
- a)  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
  - b)  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$
  - c)  $\text{SO}_2$
  - d)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



rješenje:

a) IR-neaktivno;

b) IR-aktivno;

c) IR-aktivno;

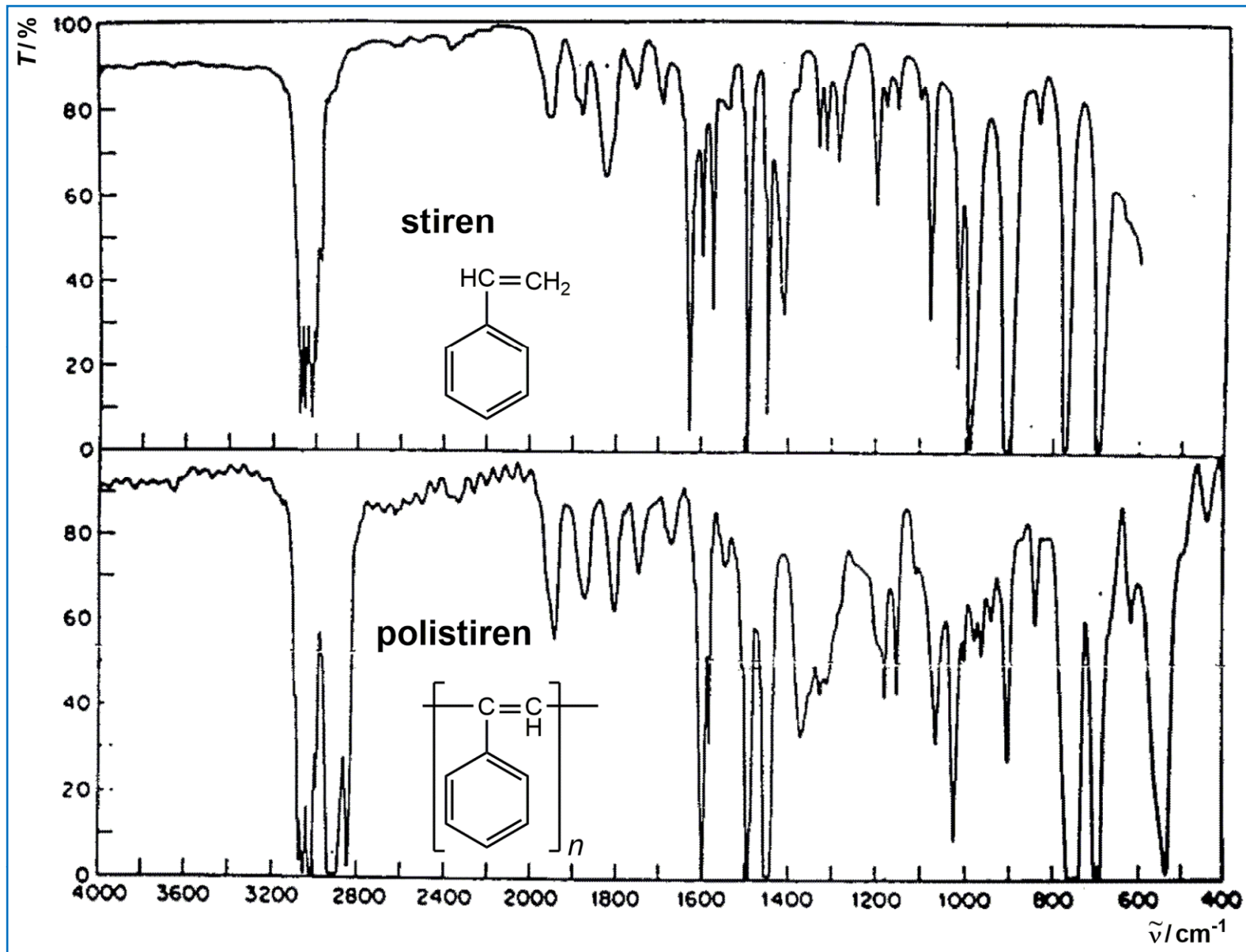
d) IR-aktivno;

e) IR-neaktivno;

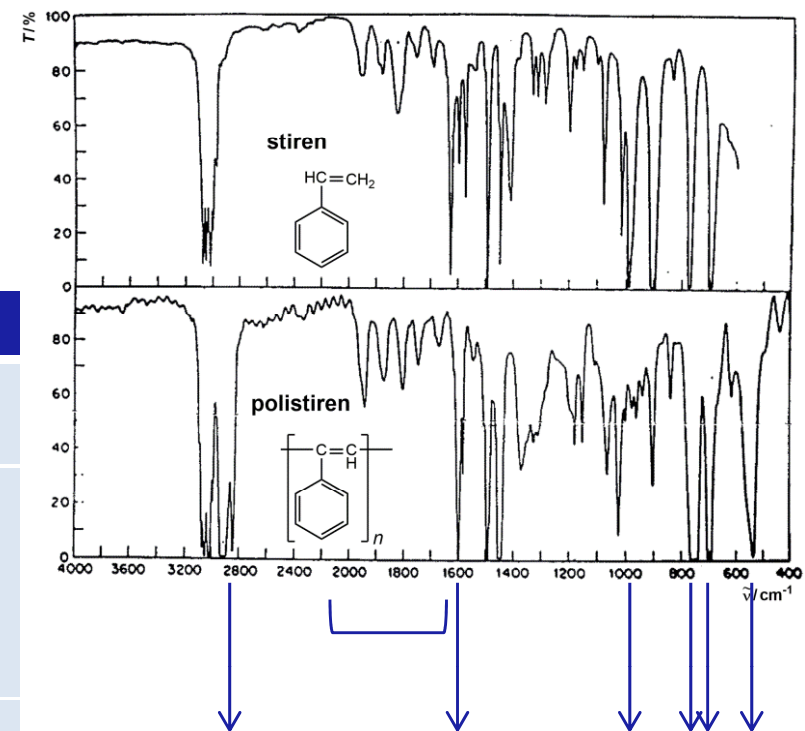
f) IR-neaktivno;

g) IR-neaktivno.

8. Asignirajte glavne apsorpcijske vrpce u infracrvenom spektru stirena. Objasnite promjene u spektru polistirena (stiropora).



Stiren		Polistiren	
<b>&gt; 3000 cm<sup>-1</sup></b>	istezanje C–H, aromatsko i olefinsko	<b>&lt; 3000 cm<sup>-1</sup></b>	istezanje C–H, zasićeni -CH–CH <sub>2</sub> -
<b>≈2000–1700 cm<sup>-1</sup></b>	kombinacije i gornji tonovi - uzorak karakterističan za supstituente na aromatu	<b>≈2000–1700 cm<sup>-1</sup></b>	kombinacije i gornji tonovi – uzorak karakterističan za supstituente na aromatu
<b>1630 cm<sup>-1</sup></b>	istezanje C=C olefina (vinilna skupina)		nestaje olefinsko istežanje C=C
<b>1600–1550 cm<sup>-1</sup></b>	istežanje C=C aromatskog prstena	<b>1600–1550 cm<sup>-1</sup></b>	istežanje C=C aromatskog prstena mijenja intenzitete
<b>990±5 cm<sup>-1</sup> 910±5 cm<sup>-1</sup></b>	svijanje (deformacija) izvan ravnine C–H veza vinilne skupine (olefin)		nestaje C–H svijanje vinilne skupine
<b>780 cm<sup>-1</sup></b>	svijanje (deformacija) aromatskog C–H	<b>780 cm<sup>-1</sup></b>	svijanje (deformacija) aromatskog C–H
<b>690 cm<sup>-1</sup></b>	deformacija prstena	<b>690 cm<sup>-1</sup></b>	deformacija prstena
		<b>530 cm<sup>-1</sup></b>	deformacija polistirenskog lanca



# TEHNIKE SNIMANJA IR SPEKTARA

- krutine
  - razmuljivanje u ulju prozirnem u IR-u (parafinsko ulje, i sl.)
  - miješanje s KBr, prešanje u pastilu
- plinovi
  - ekspanzija plina ili hlapljive tekućine u evakuiranim kivetama, duljine od nekoliko centimetara do nekoliko metara
- tekućine
  - ubrizgavanje u posebno građene kivete

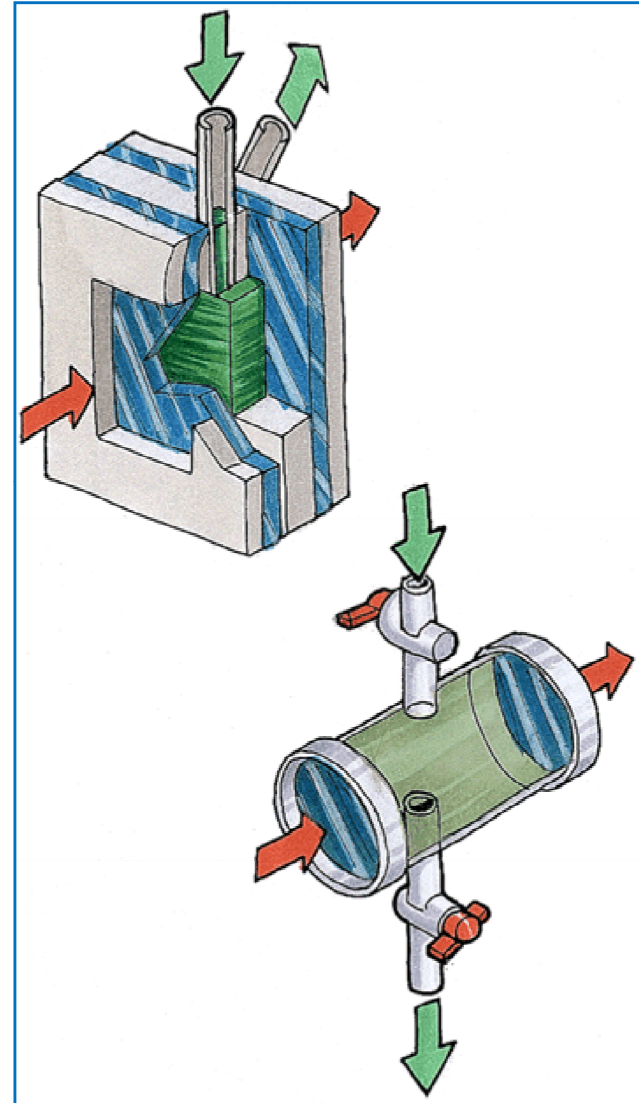


KBr pastile → IR





kivete → IR

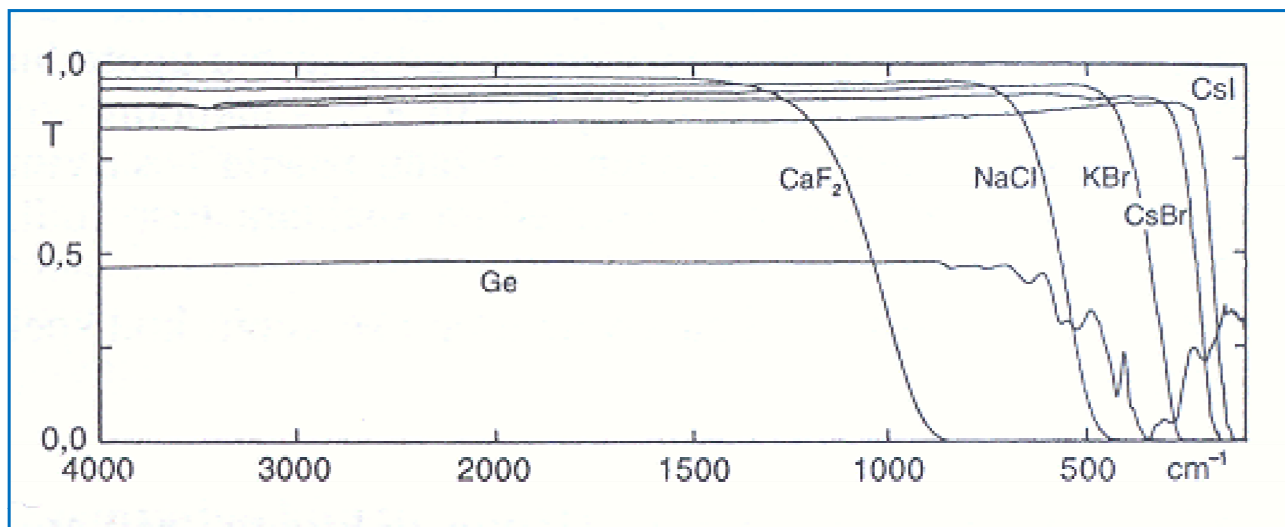


- područja prozirnosti različitih otapala za infracrveno zračenje (označena horizontalnom linijom)

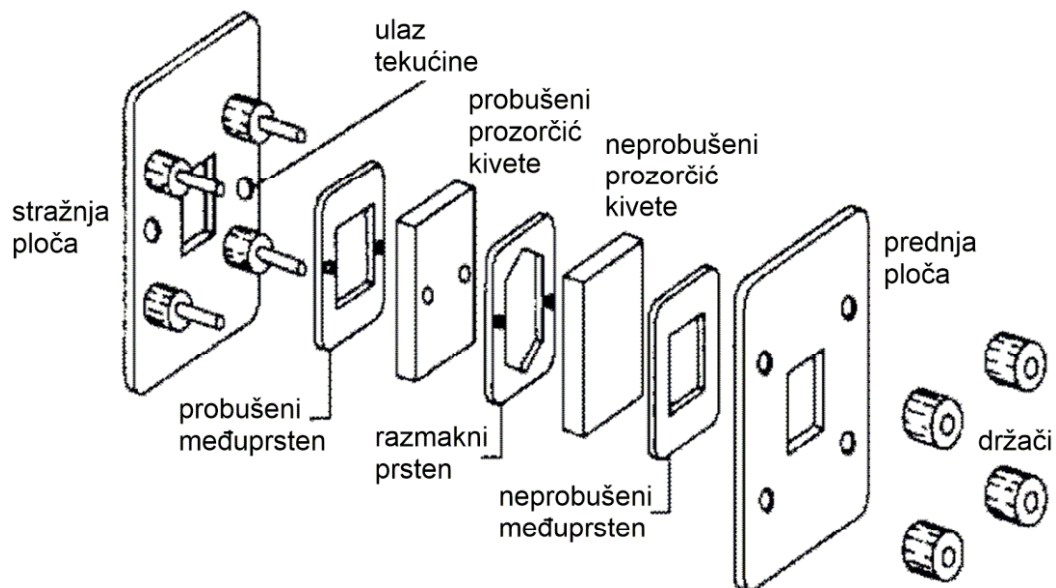




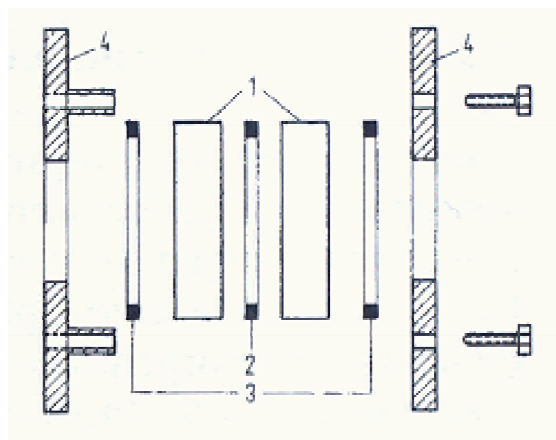
- materijali za prozore kiveta



- izgled kivete za snimanje IR spektara tekućina (debljina 0,01 mm–1 mm)

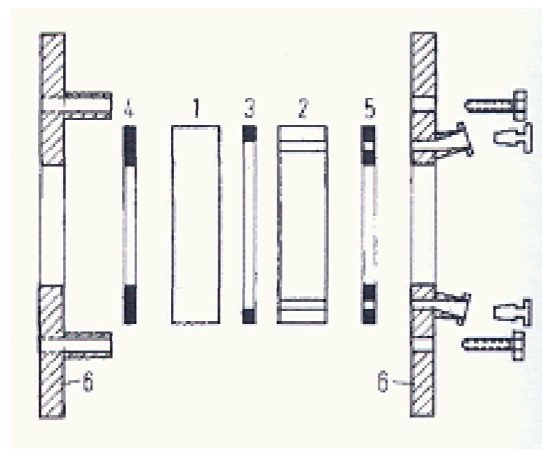


## Rastavljiva kiveta



- 1 – prozorčići kivete
- 2 – prsten za razmak (razmakni prsten)
- 3 – međuprsten
- 4 – okvir

## Kiveta za kvantitativna mjerenja na tekućinama



- 1 – neprobušeni prozorčić kivete
- 2 – probušeni prozorčić kivete
- 3 – razmakni prsten
- 4 – međuprsten
- 5 – probušeni međuprsten
- 6 – držači

# ODREĐIVANJE DEBLJINE SLOJA UZORKA (DEBLJINE KIVETE)

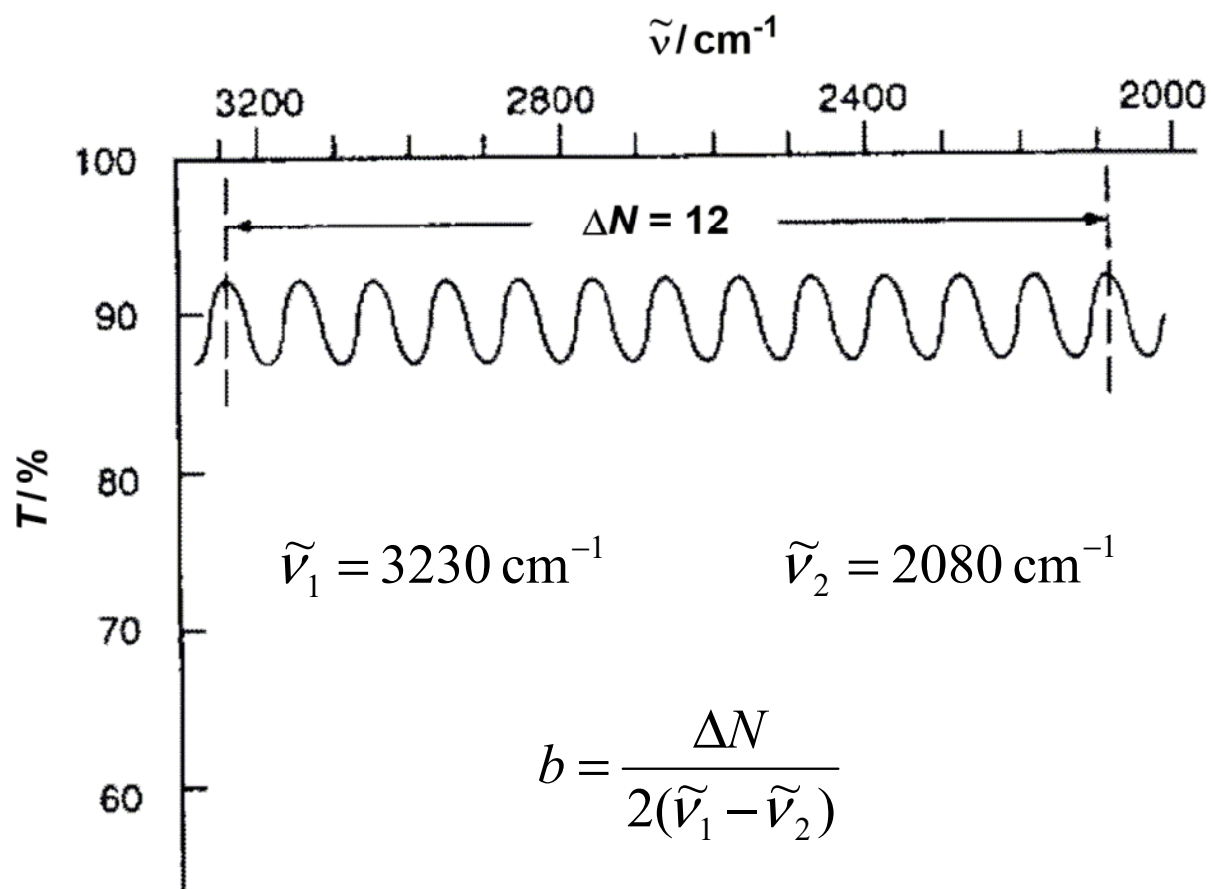
- snimka prazne kivete
  - maksimum se pojavljuje kada je zračenje reflektirano s dvije unutarnje plohe, prošlo put jednak cijelom broju  $N$  valnih duljina propuštenog zračenja
- račun duljine puta
  - konstruktivna interferencija:  $\lambda = \frac{2b}{N}$
  - računa se broj interferencijskih maksimuma (minimuma) između dvije valne duljine,  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ :

$$\Delta N = \frac{2b}{\lambda_1} - \frac{2b}{\lambda_2}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \cdot \frac{1}{(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

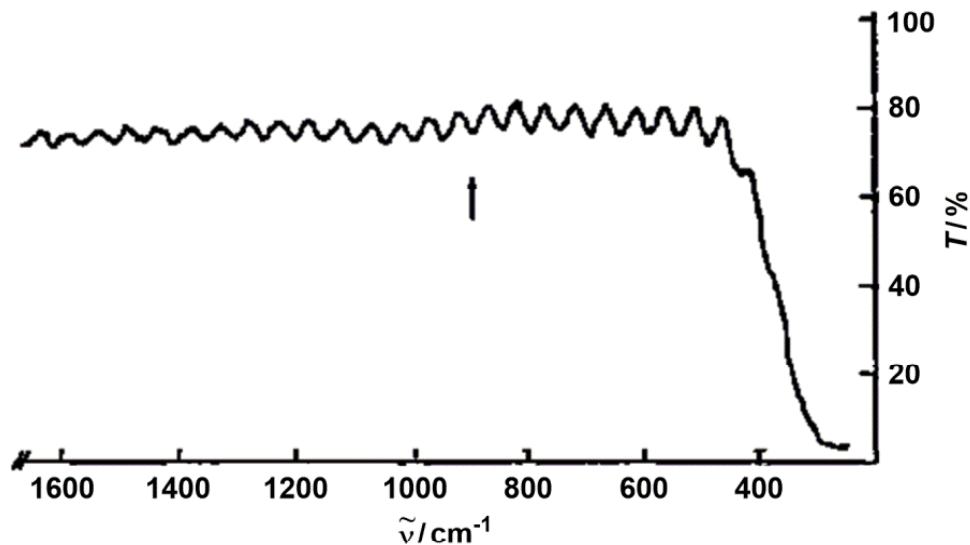
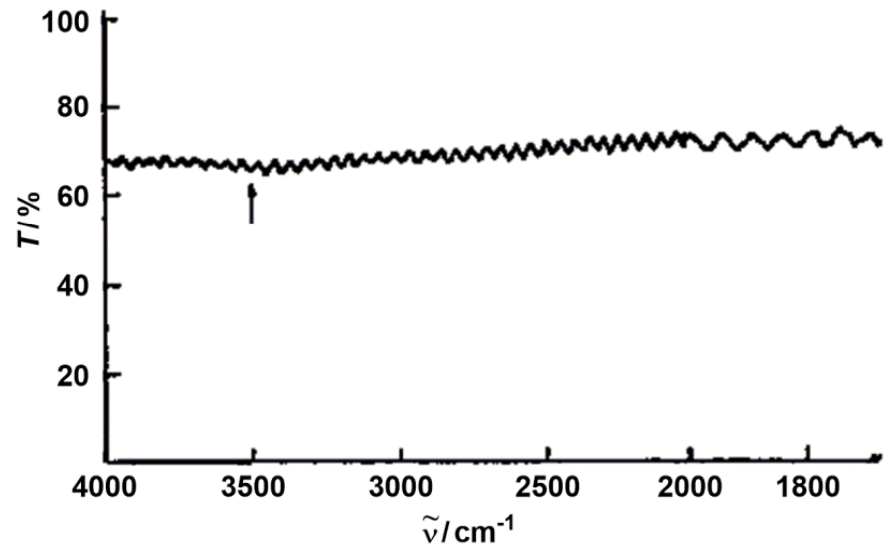
## Primjer: određivanje debljine kivete



$$b = \frac{\Delta N}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

$$b = \frac{12}{2(3230 - 2080)} = 0,0052 \text{ cm}$$

9. Na temelju priložene interferencijske slike izračunajte debljinu kivete za snimanje otopina u infracrvenoj spektroskopiji.



$$\tilde{\nu}_1 = 3500 \text{ cm}^{-1} = 350 \text{ mm}^{-1}$$

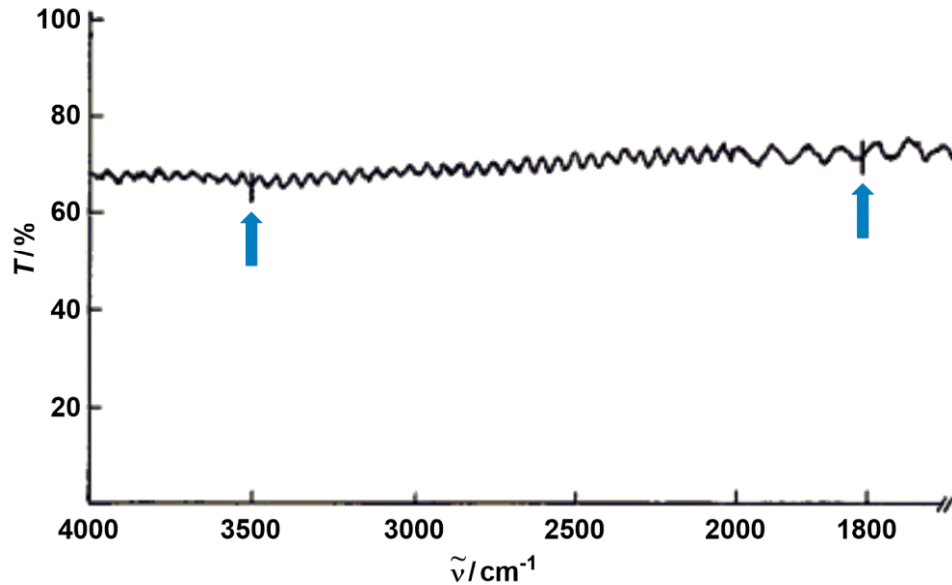
$$\tilde{\nu}_2 = 900 \text{ cm}^{-1} = 90 \text{ mm}^{-1}$$

$$\Delta N = 51 \text{ minimum}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

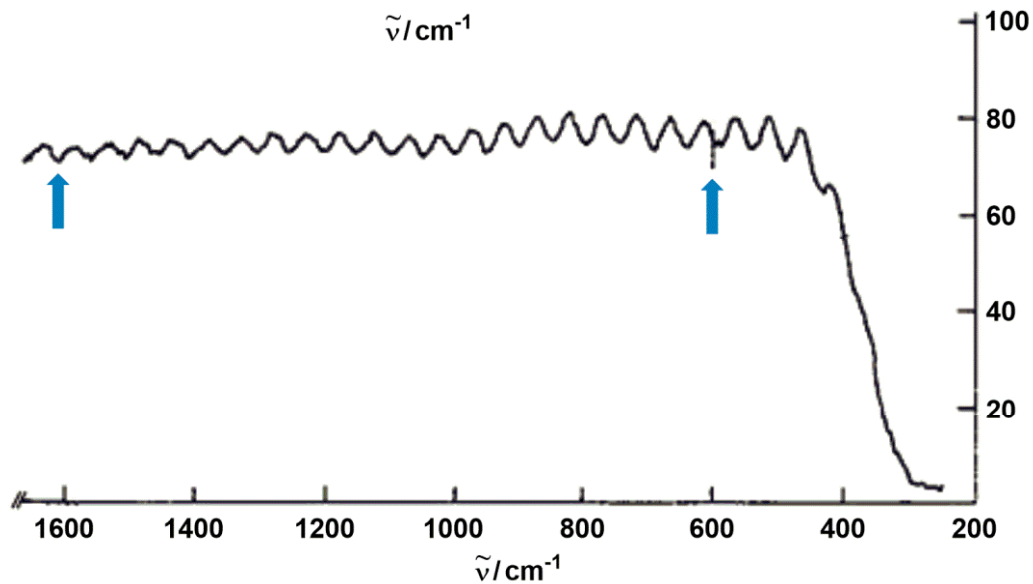
$$b = \frac{51}{2(350 - 90)} = 0,098 \text{ mm}$$

10. Odredite debljinu kivete čija je interferencijska slika prikazana u prilogu.



$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_1 &= 3500 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_2 &= 1800 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta N &= 34 \text{ minimuma} \end{aligned}$$

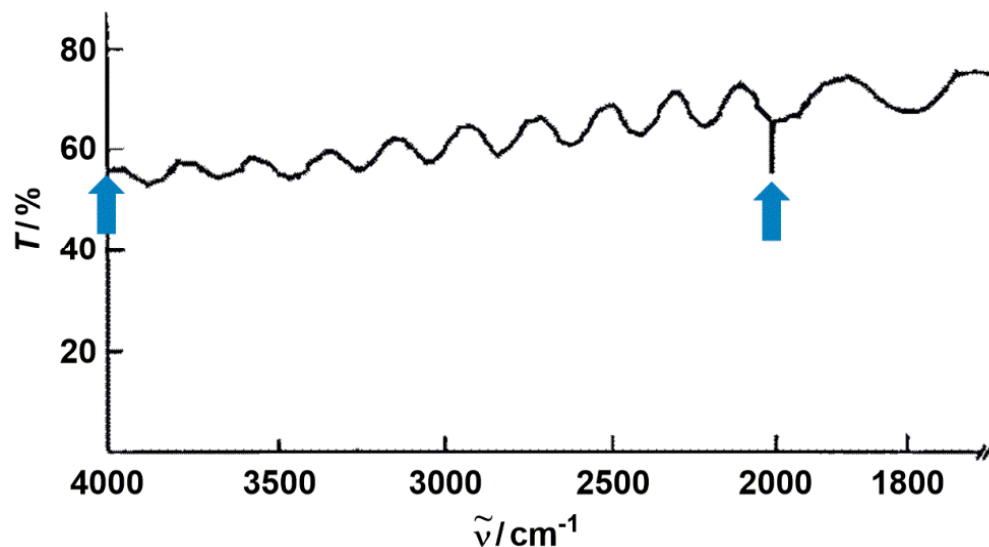
$$b = \frac{5(34)}{3500 - 1800} = 0,100 \text{ mm}$$



$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_1 &= 1600 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_2 &= 600 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta N &= 21 \text{ minimum} \end{aligned}$$

$$b = \frac{5(21)}{1600 - 600} = 0,105 \text{ mm}$$

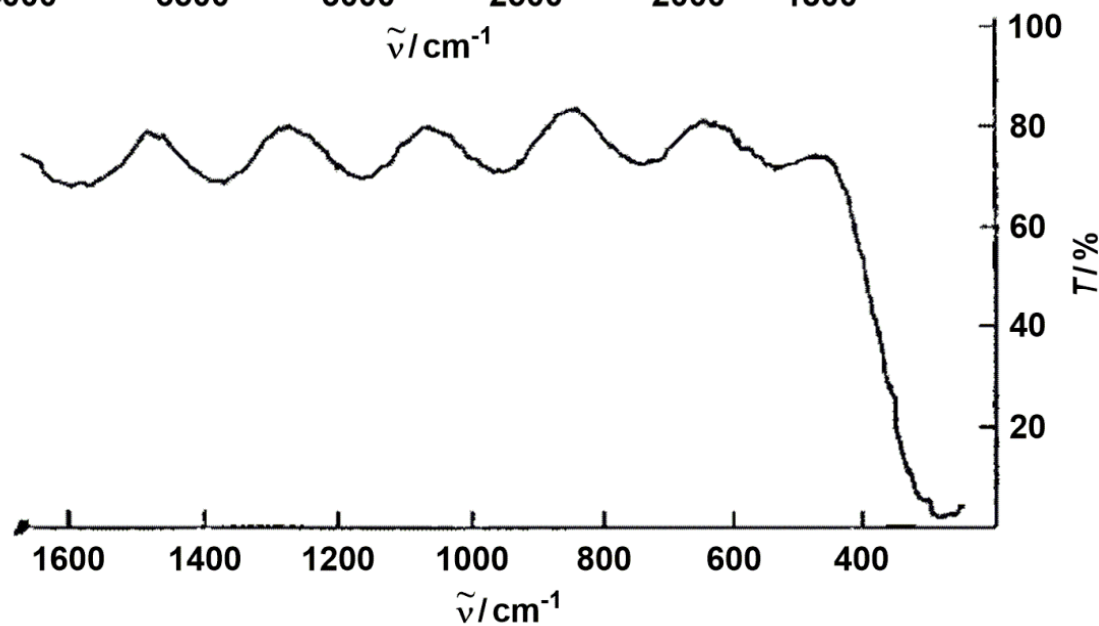
11. Odredite duljinu optičkog puta kivete prema priloženom interferogramu.



$$\tilde{\nu}_1 = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta N = 10$$



$$b = \frac{5(10)}{4000 - 2000} = 0,025 \text{ mm}$$

12. Praznoj kiveti određeni su transmitancijski maksimumi pri  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , ... Kolika joj je debljina, uz pretpostavku da je  $n = 1$ , a zračenje pada okomito na stijenske?

$$\tilde{\nu}_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1050 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 1$$

$$m\lambda = 2bn$$

$$b = \frac{m\lambda}{2n}$$

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

$$b = \frac{m}{2n\tilde{\nu}} \Rightarrow 2b = \frac{m}{n\tilde{\nu}}$$

$$2b = \frac{m_1}{1000 \cdot 1} \Rightarrow 2000 b = m_1$$

$$2b = \frac{m_1 + 1}{1050 \cdot 1} \Rightarrow 2100 b = m_1 + 1$$

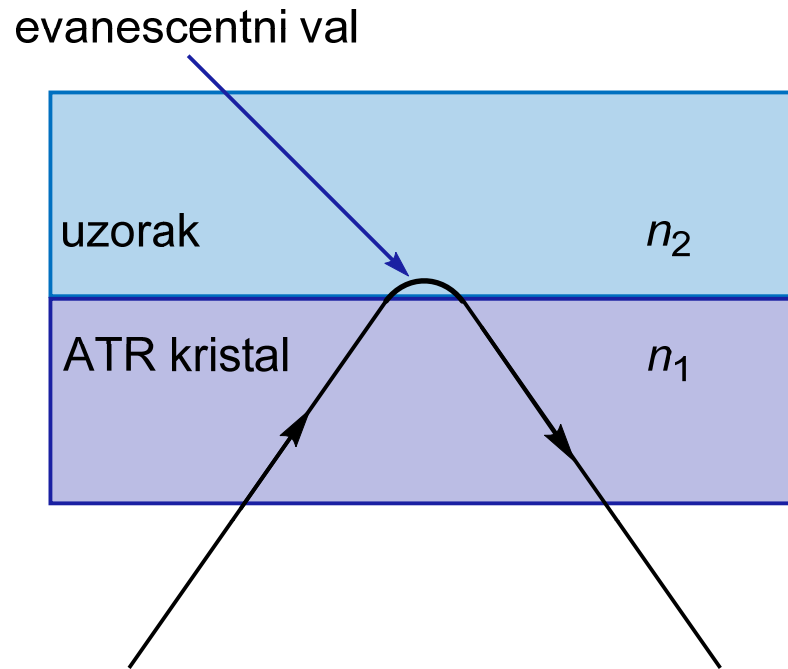
$$2100 b = 2000 b + 1 \Rightarrow b = 0,01 \text{ cm}$$



# INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S UNUTARNJOM REFLEKSIJOM

- tehnika snimanja infracrvenih spektara uzoraka koje je teško snimiti na uobičajen način
- to mogu biti krutine ograničene topljivosti, filmovi, ljepila, niti, paste, prašci, polimeri, gume i sl.
- snop zračenja se reflektira prilikom prolaska iz optički gušćeg u rjeđe sredstvo
- reflektirani dio upadnog zračenja proporcionalan je kutu upada

- refleksija je potpuna pri vrijednosti kritičnog kuta,  $\theta_c$
- zračenje neznatno prodire u površinu s koje se reflektira
  - ta se pojava naziva **evanescentni val**
  - ovisi o valnoj duljini, indeksima loma dvaju materijala i kutu upada zračenja
- pritom dolazi do prigušenja snopa zračenja  $\Rightarrow$  prigušena ukupna refleksija (engl. **attenuated total reflection, ATR**)
- uzorak se učvrsti uz optički proziran ATR element predviđen za višestruku refleksiju



**Shema procesa na ATR elementu**

- ATR element ima vrlo velik indeks loma (najčešće kristal ZnSe)
- zračenje se propusti kroz element i reflektira s površine uzorka
- pritom neznatno prodire u uzorak i prigušuje se zbog apsorpcije

- **Snellov zakon:** izračunavanje kuta loma prilikom prelaska zračenja iz jednog sredstva u drugo

$$n_1 \sin a = n_2 \sin b$$



$n_1, n_2$  = indeksi loma dva sredstva  
 $a$  = upadni kut  
 $b$  = kut loma

- s povećanjem kuta  $a$ , raste kut  $b$
- za  $n_2 < n_1$ , postoji kut  $a$ , za koji je  $b$  jednak  $90^\circ \Rightarrow$  zračenje je potpuno reflektirano - takav kut  $a$  je **kritični kut  $\theta_c$**
- zračenje koje pada na površinu između dva medija pod kutom većim od kritičnog kuta, **potpuno se reflektira od površine**

- račun kritičnog kuta:

$$n_1 \sin \Theta_c = n_2 \sin 90^\circ \Rightarrow \Theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

- kritični kut ovisan je o razlici indeksa loma dva sredstva

- materijal prizme treba odabrati tako da:

- propušta zračenje
- ima indeks loma veći od indeksa loma uzorka

- propusnost materijala za infracrveno zračenje:

- AgBr  $\Rightarrow$  330– $2,0 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>
- AgCl  $\Rightarrow$  500– $2,5 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>
- CdTe  $\Rightarrow$  430– $1 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>
- Ge  $\Rightarrow$  830–5000 cm<sup>-1</sup>
- KRS-5  $\Rightarrow$  250– $1,7 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>
- ZnSe  $\Rightarrow$  670– $2 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup>

- indeksi loma dva sredstva funkcija su valne duljine
- upadni kut mora biti veći od kritičnog za sve valne duljine
- općenito, upadni kut može se odrediti pomoću jednadžbe:

$$a + 3 = \sin^{-1} \frac{n_2 + 0,2}{n_1}$$

- dubina prodiranja povezana je s relativnim indeksima loma
- međusobnim približavanjem indeksa loma  $n_1$  i  $n_2$ , povećava se dubina prodiranja
- treba koristiti prizmu s kutom od  $45^\circ$  ili  $60^\circ$
- upadno zračenje treba padati okomito na prizmu kako bi se smanjila refleksija i lom

13. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2,03 i uzorka indeksa loma 1,34.
- b) Odredite kut pod kojim mora ulaziti upadno zračenje da se dobije ATR-spektar uzorka.

$$\begin{array}{l} n_1 = 2,03 \\ \underline{n_2 = 1,34} \end{array} \quad \text{Snellov zakon: } n_1 \sin a = n_2 \sin b$$

$a$  raste  $\Rightarrow$   $b$  raste

kada je  $n_2 < n_1$ , postoji neki  $a$  za  $b = 90^\circ$   
(pri  $b = 90^\circ$  zračenje je potpuno reflektirano)  
 $a = \Theta_c, b = 90^\circ$

a) kritični kut:

$$n_1 \sin \Theta_c = n_2 \sin 90^\circ$$

$$\sin \Theta_c = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \sin \Theta_c = \frac{1,34}{2,03} = 0,660 \Rightarrow \Theta_c = 41,31^\circ$$

b) upadni kut:

$$\sin(a + 3) = \frac{n_2 + 0,2}{n_1} = \frac{1,34 + 0,2}{2,03} = 0,759 \Rightarrow a + 3 = 49,34^\circ \Rightarrow a = 46,34^\circ$$

14. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2,12 i uzorka indeksa loma 1,28.
- b) Odredite kut upadnog zračenja koji treba upotrijebiti za opisani uzorak i prizmu.

$$\sin \Theta_c = \frac{1,28}{2,12} = 0,604 \Rightarrow \Theta_c = 37,14^\circ$$

$$\sin(a + 3) = \frac{1,28 + 0,2}{2,12} = 0,698 \Rightarrow a + 3 = 44,28^\circ \Rightarrow a = 41,28^\circ$$

15. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 1,95 i uzorka indeksa loma 1,31.
- b) Odredite kut upadnog zračenja koji treba upotrijebiti za opisani uzorak i prizmu.

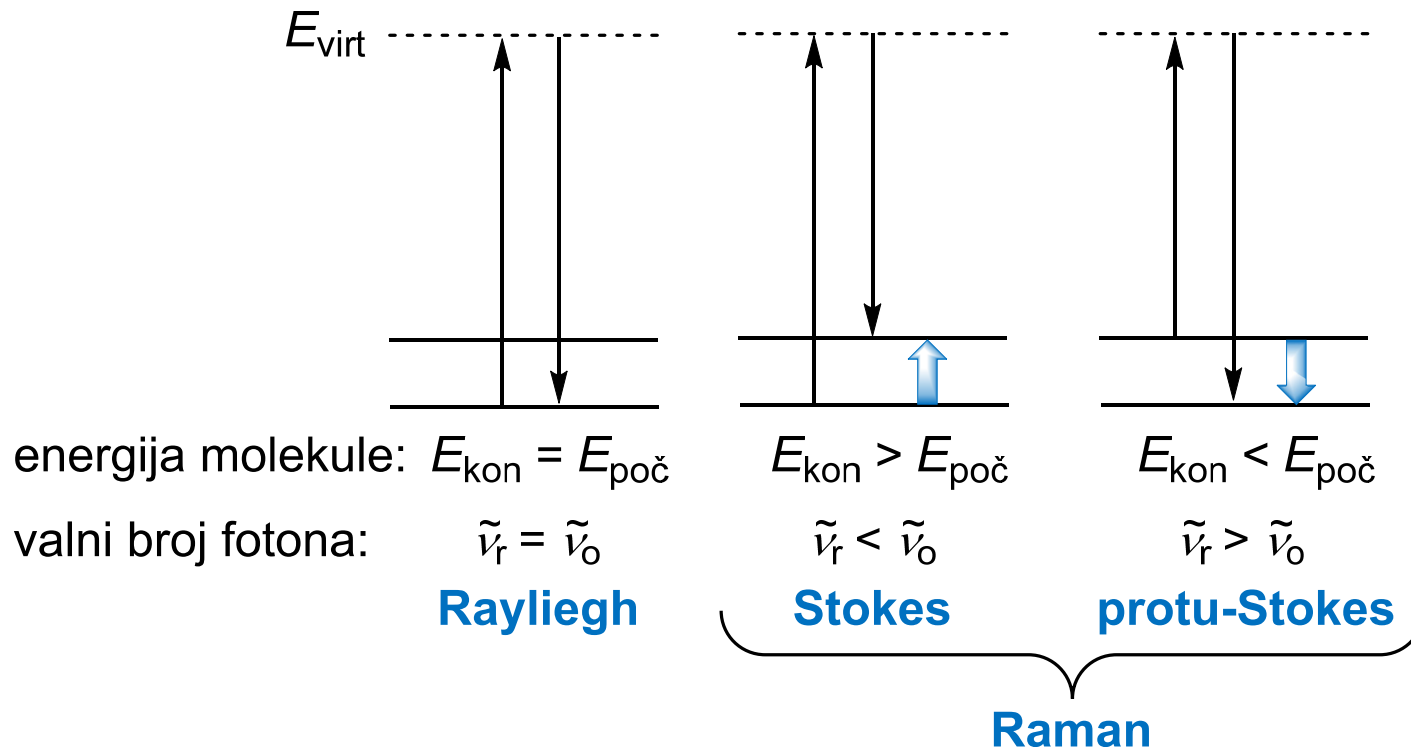
$$\sin \Theta_c = \frac{1,31}{1,95} = 0,672 \Rightarrow \Theta_c = 42,21^\circ$$

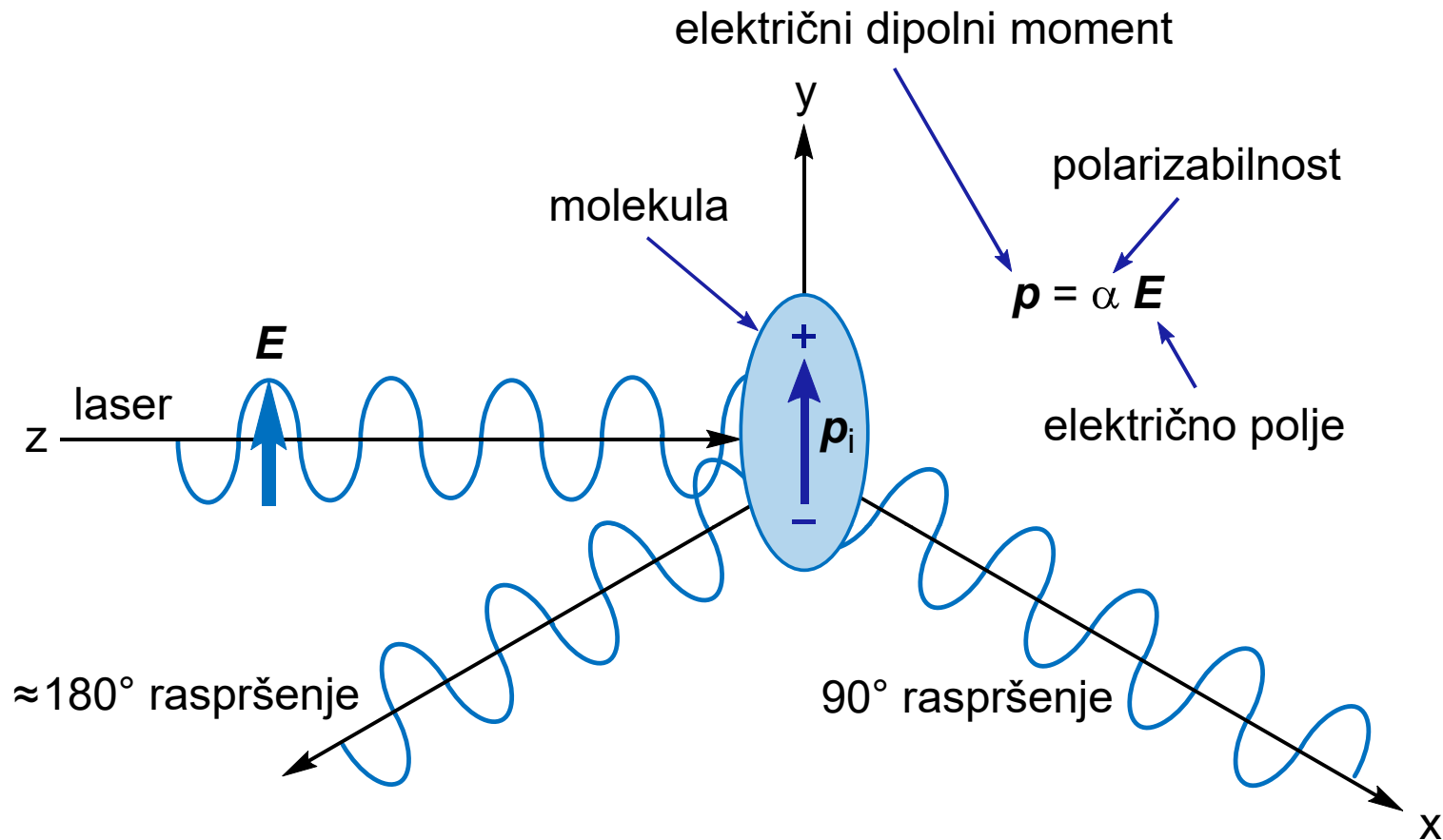
$$\sin(a + 3) = \frac{1,31 + 0,2}{1,95} = 0,774 \Rightarrow a + 3 = 50,75^\circ \Rightarrow a = 47,75^\circ$$



# RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

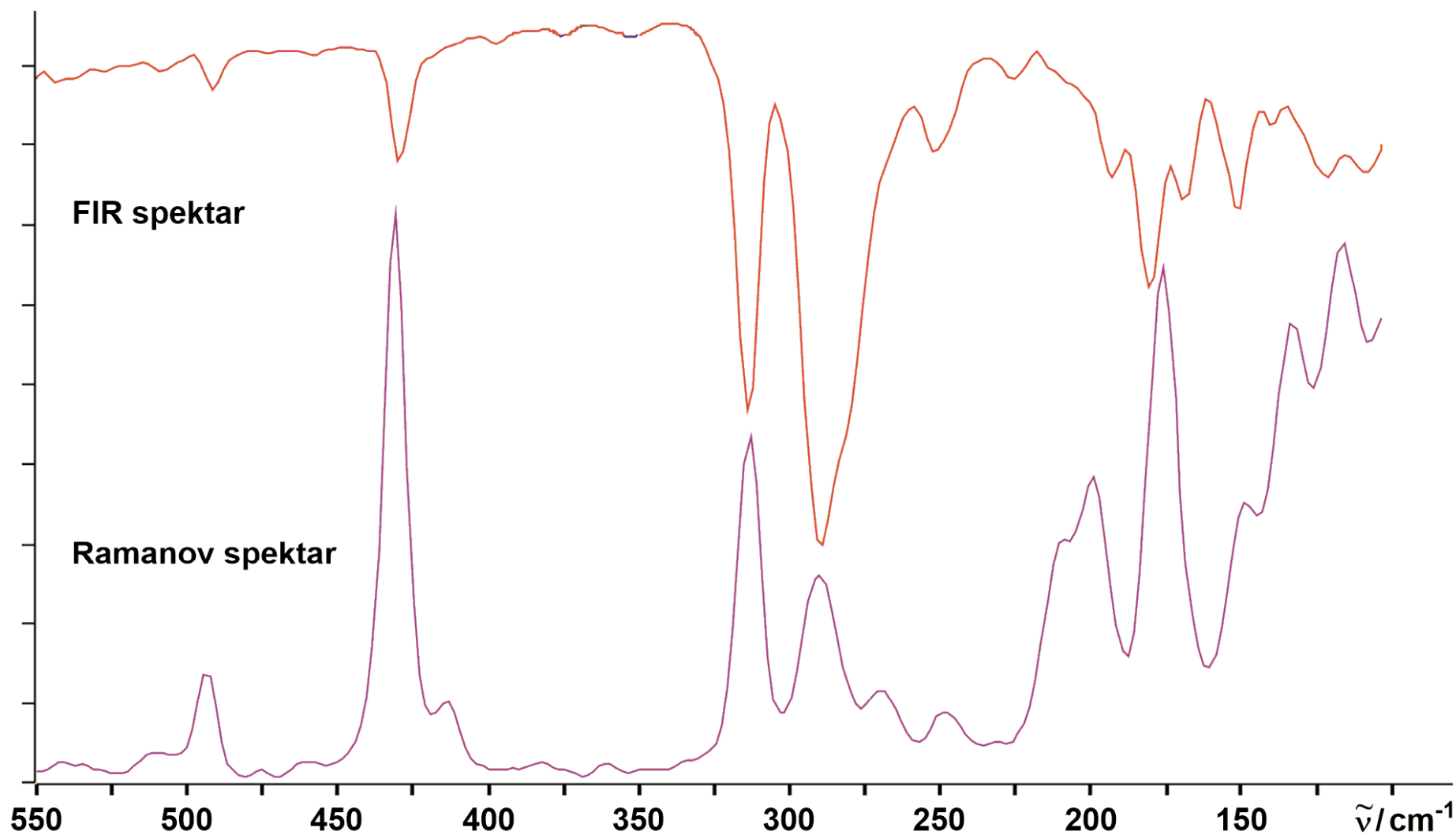
- elastično raspršenje fotona na molekuli - Raylieghovo raspršenje
- neelastično raspršenje fotona na molekuli - Ramanovo raspršenje
  - **Stokesove linije**: smanjenje energije fotona
  - **protu-Stokesove linije**: povećanje energije fotona





### Neelastično raspršenje zračenja na molekuli

- uvjet aktivnosti u Ramanovom spektru:
  - **promjena polarizabilnosti molekule,  $\alpha$**

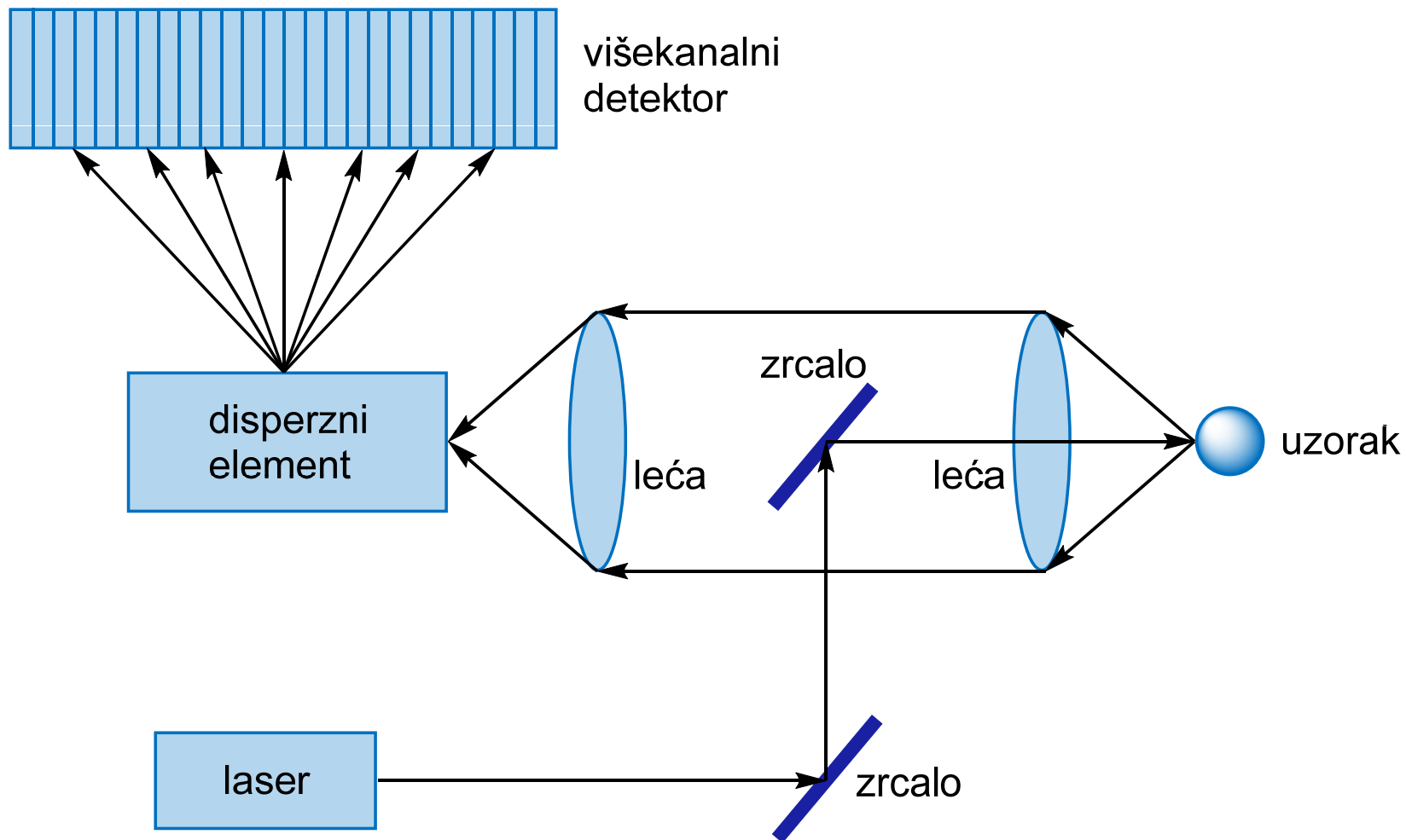


**FIR (gore) i Ramanov (dolje) spektar bakrovog kompleksa -  
komplementarnost infracrvene i Ramanove spektroskopije**

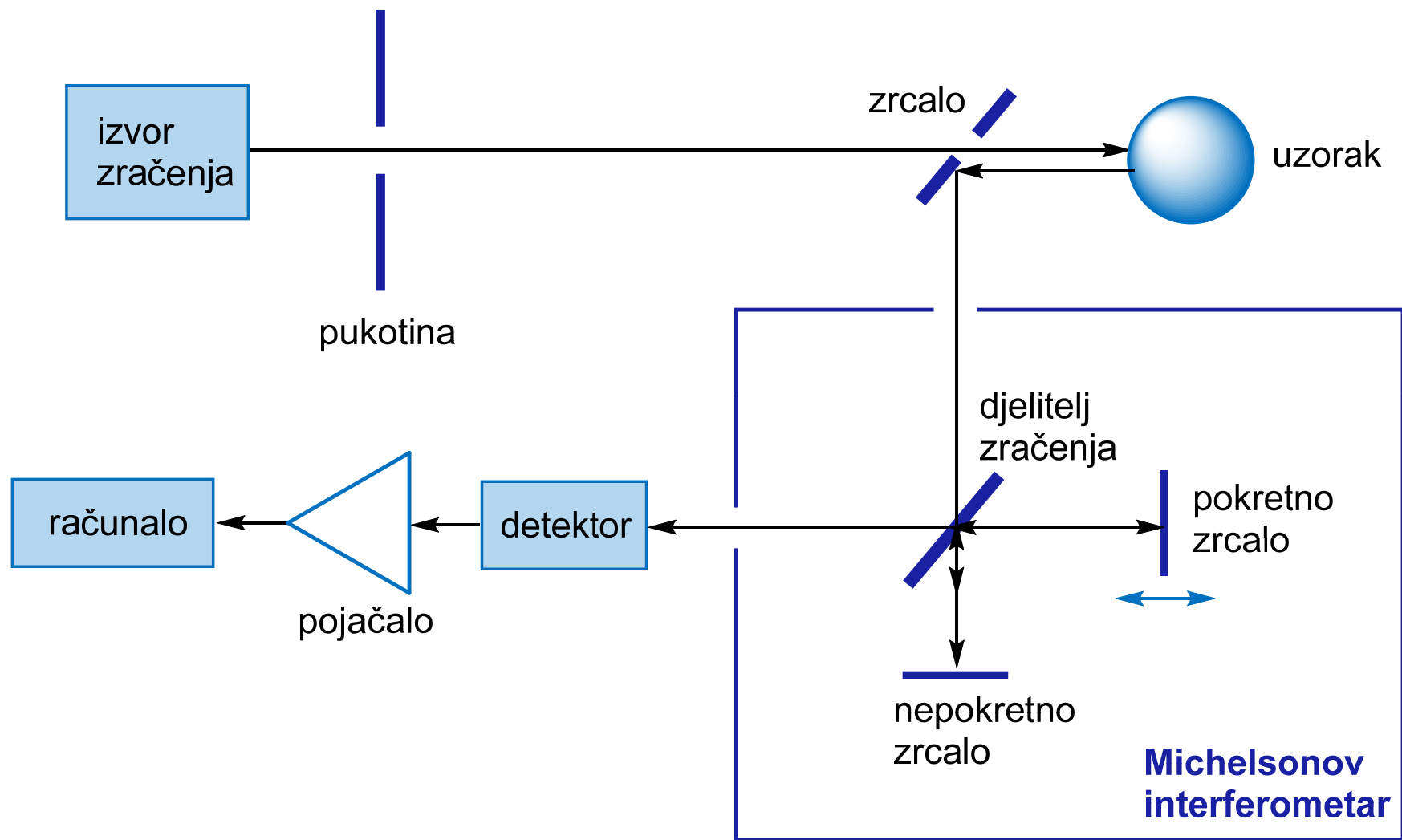
# RAMANOV SPEKTROMETAR

DISPERZNI

FT-RAMAN



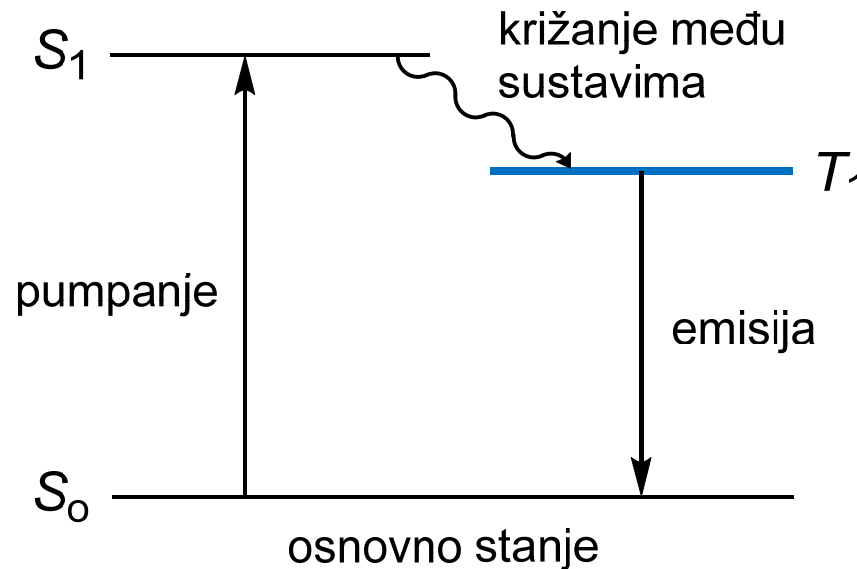
Shematski prikaz disperznog Ramanovog spektrometra



**Shematski prikaz FT-Ramanovog spektrometra**

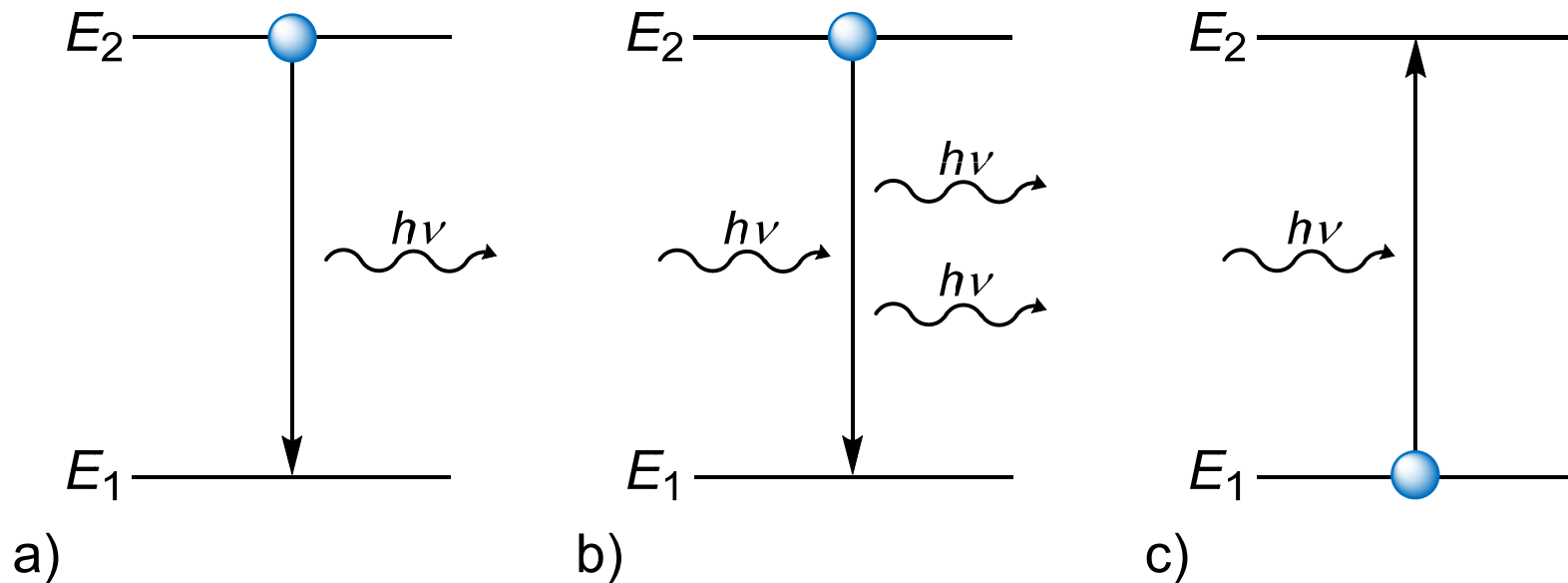
# LASERI

- temelje se na stimuliranoj emisiji elektromagnetnog zračenja
- preduvjet za stimuliranu emisiju je postizanje inverzije napučenosti energijskih stanja
- inverzija napučenosti postiže se “pumpanjem” odnosno prelaskom atoma, iona ili molekula iz osnovnog ( $S_0$ ) u pobuđeno stanje ( $T_1$ )



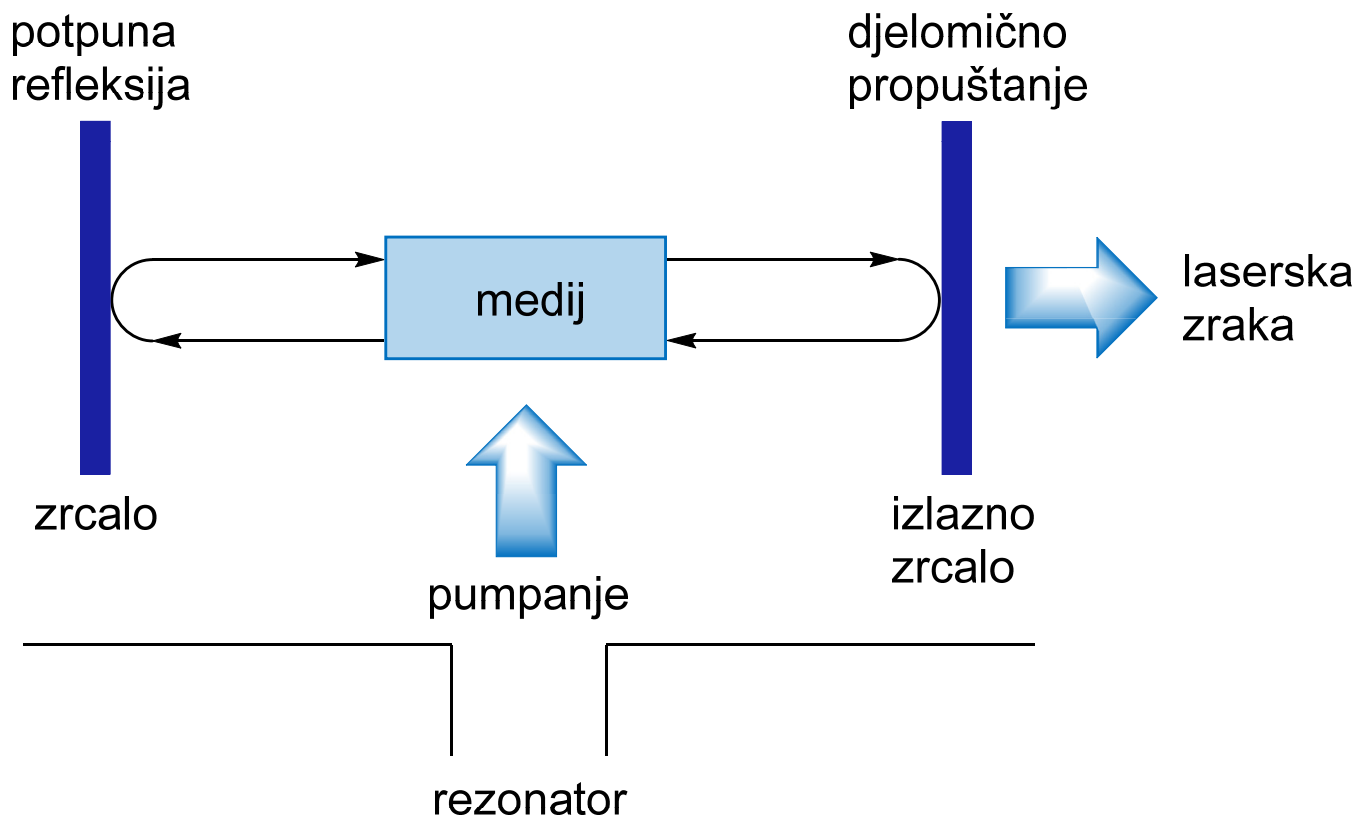
**Osnovni procesi u laseru s tri enerzijske razine**

- emisija se stimulira zračenjem frekvencije  $\nu$ , koja odgovara razlici u energijama dvaju stanja,  $E_2 - E_1$
- tijekom ovog procesa pobuđeni atomi prelaze u osnovno kvantno stanje uz emisiju velikog broja fotona
- rezultat: koherentno, monokromatsko zračenje velikog intenziteta



**Prikaz: a) spontane emisije; b) stimulirane emisije; c) apsorpcije**

- laser se sastoji od najmanje tri komponente:
  1. medija u kojem se odvija proces stimulirane emisije
  2. izvora zračenja korištenog za proces pumpanja
  3. dva zrcala za hvatanje zračenja



**Presjek unutrašnjosti lasera**



# NAJVAŽNIJE VRSTE LASERA

## → *He-Ne laser*

- $\lambda = 632,8 \text{ nm}$
- plinski laser
- **izrazito monokromatsko zračenje**
- **relativno povoljan**
- **nizak intenzitet**

## → *Nd:YAG laser*

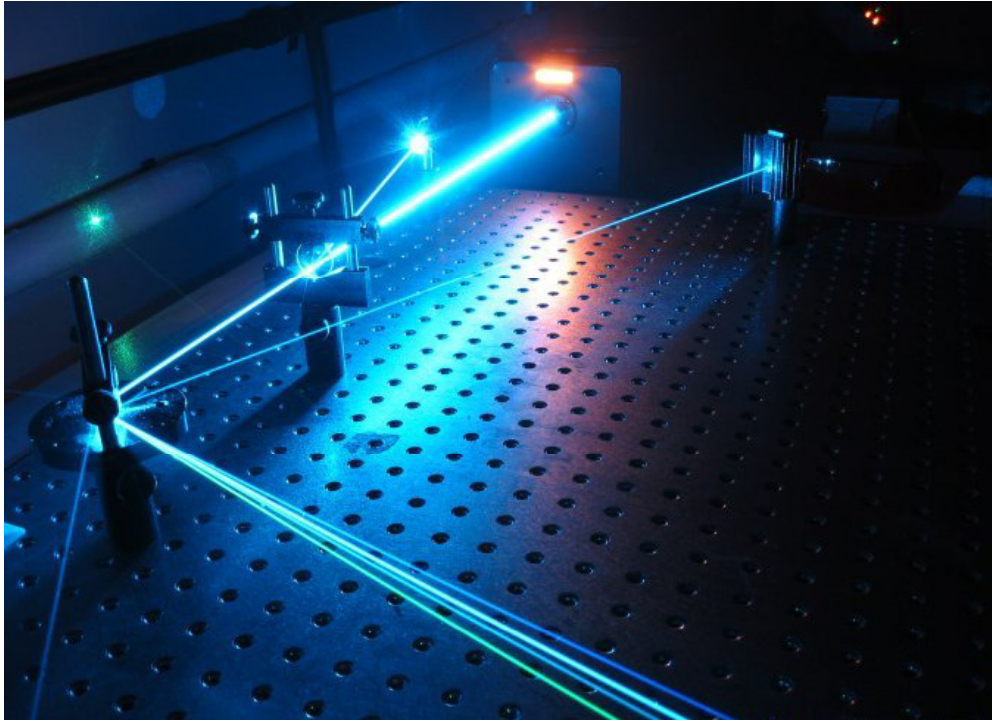
- $\lambda = 1064 \text{ nm}$
- itrijev aluminijev granat (YAG) dopiran neodimijem
- **dugotrajan**
- **male dimenzije**
- **neznatno zagrijavanje**
- **visoka cijena**

## → *Diodni laser*

- $\lambda = 785 \text{ nm}$
- poluvodička dioda
- **izdržljiv**
- **male dimenzije**
- **velika snaga**
- **temperaturna osjetljivost**

## → *Ar-ionski laser*

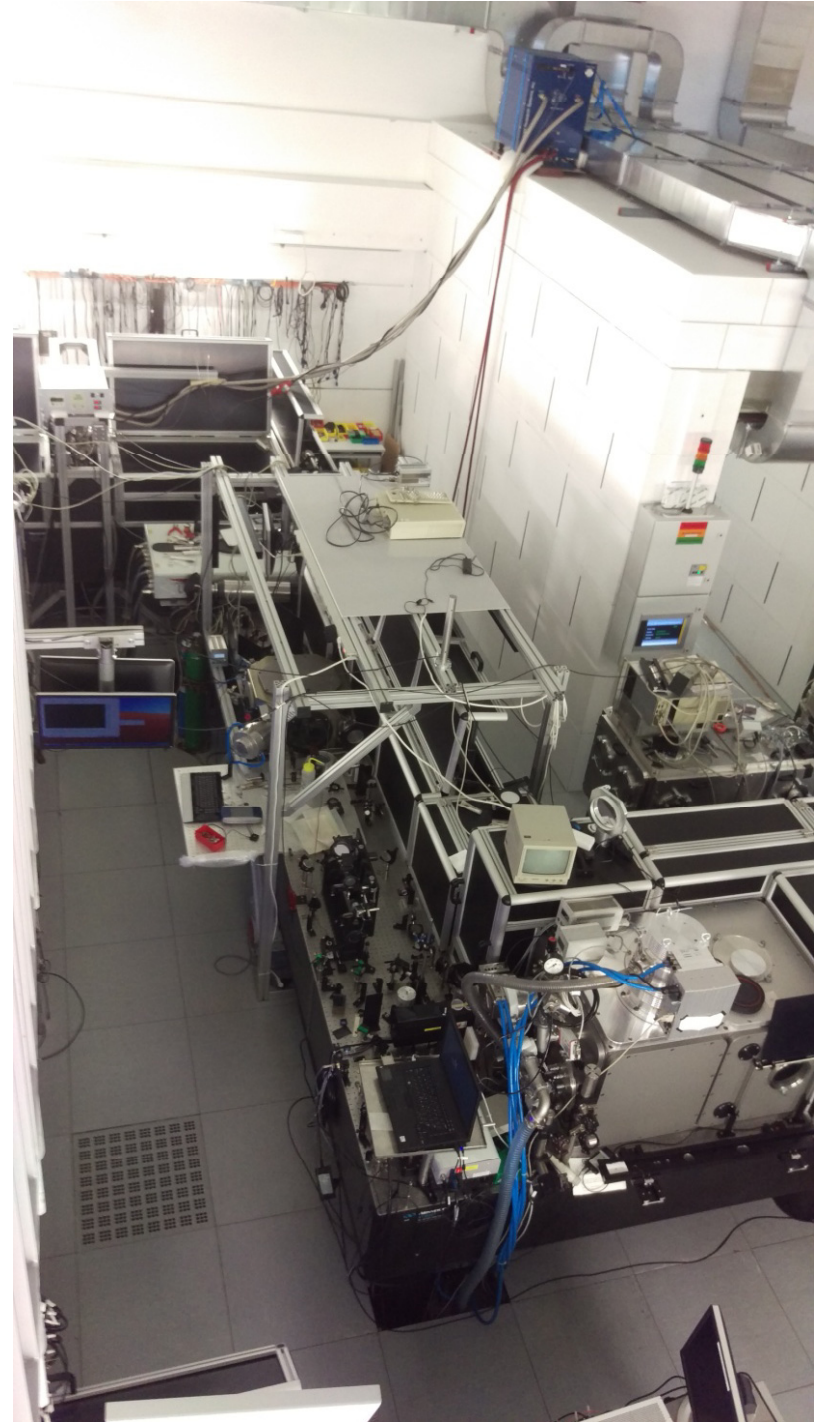
- $\lambda = 514,5 \text{ nm}$
- plinski laser
- **velik intenzitet**
- **dugotrajan**
- **stabilan**
- **zahtjevan za održavanje**
- **mala efikasnost**



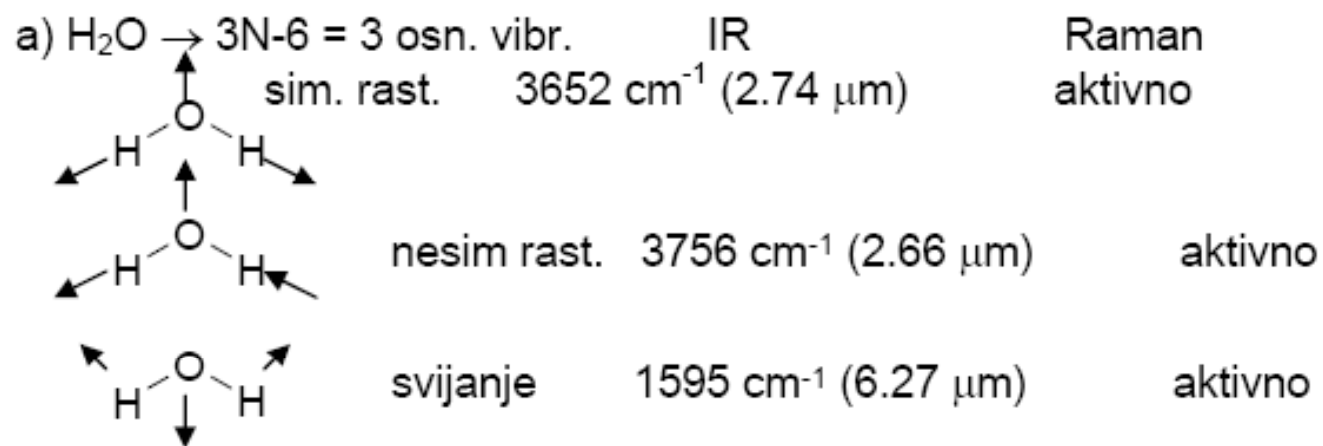
**Ar-ionski laser**

$\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ;  $P = 500 \text{ mW}$

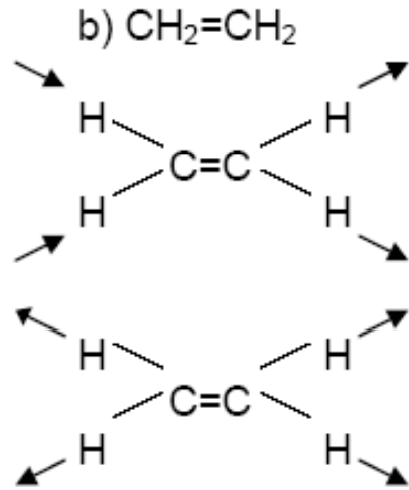
**Ti-safirni laser,  
Advanced Titanium-sapphire LASer  
(ATLAS, TU München)**  
 $\lambda = 800 \text{ nm}$ ;  $P = 300 \text{ TW}$



16. Skicirajte osnovne načine vibriranja i navedite koji od njih su aktivni u infracrvenom, a koji u Ramanovom spektru: a) H<sub>2</sub>O; b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; c) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



*međusobno dozvoljeni prijelazi ⇒  
molekula nema centar simetrije*

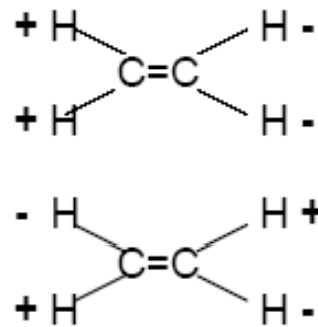


IR  
aktivno

Raman  
neaktivno

neaktivno

aktivno



neaktivno

aktivno

neaktivno

neaktivno

za prva tri prijelaza vrijedi pravilo  
međusobnog isključenja  $\Rightarrow$  molekula ima  
centar simetrije  
zadnji prijelaz pripada zabranjenim  
prijelazima

c) CH $\equiv$ CH		IR	Raman
$\overleftarrow{\text{H}} - \text{C} \equiv \text{C} - \overrightarrow{\text{H}}$	sim. rast.	neaktivno	3374 cm <sup>-1</sup>
$\text{H} - \overleftarrow{\text{C}} \equiv \overrightarrow{\text{C}} - \text{H}$	sim. rast.	neaktivno	1974 cm <sup>-1</sup>
$\overrightarrow{\text{H}} - \text{C} \equiv \text{C} - \overrightarrow{\text{H}}$	nesim. rast.	3287 cm <sup>-1</sup>	neaktivno
$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \uparrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \downarrow \qquad \downarrow \end{array}$	<i>trans</i> -svijanje (dvostruko degen.)	neaktivno	612 cm <sup>-1</sup>
$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \uparrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \downarrow \qquad \downarrow \end{array}$	<i>cis</i> -svijanje (dvostruko degen.)	729 cm <sup>-1</sup>	neaktivno

*vrijedi pravilo međusobnog isključenja  $\Rightarrow$   
molekula ima centar smetrije*

17. Pri kojim se valnim duljinama pojavljuju Stokesove i protu-Stokesove Ramanove linije  $\text{CCl}_4$  ( $\Delta\tilde{\nu} = 218, 314, 459, 762$  i  $790 \text{ cm}^{-1}$ ), ako se kao izvor zračenja koristi:

a) helij-neonski laser (632,8 nm);

b) argonski ionski laser (488,0 nm)?

**osnovna formula:**

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Raman}} - \tilde{\nu}_{\text{izvor}}$$

a)  $\lambda_{\text{izvor}} = 632,8 \text{ nm} = 632,8 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{632,8 \times 10^{-7}} = 15802,78 \text{ cm}^{-1}$

protuStokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	218+15802.78=16020.78	624.19
314	314+15802.78=16116.78	620.47
459	459+15802.78=16261.78	614.94
762	762+15802.78=16564.78	603.69
790	790+15802.78=16592.78	602.67

Stokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	-218+15802.78=15584.78	641.65
314	-314+15802.78=15488.78	645.63
459	-459+15802.78=15343.78	651.73
762	-762+15802.78=15040.78	664.86
790	-790+15802.78=15012.78	666.10

b)  $\lambda_{\text{izvor}} = 488.0 \text{ nm} = 488.0 \times 10^{-7} \text{ cm}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{488.0 \times 10^{-7}} = 20491.80 \text{ cm}^{-1}$$

protuStokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	218+20491.80=20709.80	482.86
314	314+20491.80=20805.80	480.64
459	459+20491.80=20943.80	477.47
762	762+20491.80=21253.80	470.50
790	790+20491.80=21.281.80	469.89

Stokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	-218+20491.80=20273.80	493.25
314	-314+20491.80=20177.80	495.59
459	-459+20491.80=20039.80	499.01
762	-762+20491.80=19729.80	506.85
790	-790+20491.80=19701.80	507.57



<b>ALKANI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
2960	$\nu_{\text{as}}$ C-H ( $\text{CH}_3$ )
2930	$\nu_{\text{as}}$ C-H ( $\text{CH}_2$ )
2870	$\nu_{\text{s}}$ C-H ( $\text{CH}_3$ )
2850	$\nu_{\text{s}}$ C-H ( $\text{CH}_2$ )
1470	$\delta_{\text{as}}$ $\text{CH}_3$
1465	$\delta$ $\text{CH}_2_{\text{sc}}$
1380	$\delta_{\text{s}}$ $\text{CH}_3$
1305	$\delta$ $\text{CH}_2_{\text{wg}}$
1300	$\delta$ $\text{CH}_2_{\text{tw}}$
720	$\delta$ $\text{CH}_2_{\text{rc}}$

<b>ALKENI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3100–3000	$\nu$ =C-H
1680–1600	$\nu$ C=C
1400	$\delta$ =C-H <sub>ip</sub>
1000–600	$\delta$ =C-H <sub>oop</sub>

<b>ALKINI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3300–3250	$\nu$ $\equiv$ C-H
2260–2100	$\nu$ C $\equiv$ C
700–600	$\delta$ $\equiv$ C-H

<b>AROMATSKI SPOJEVI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3100–3000	$\nu$ =C-H
2000–1700	viši tonovi; kombinacije
1600–1430	$\nu$ C=C
1275–1000	$\delta$ =C-H <sub>ip</sub>
900–690	$\delta$ =C-H <sub>oop</sub>

<b>ANHIDRIDI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
1840–1800	$\nu$ C=O
1780–1740	$\nu$ C=O
1300–1100	$\nu$ C-O

<b>ALDEHIDI I KETONI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
2900–2700	$\nu$ C-H (aldehidi)
1740–1720	$\nu$ C=O (al aldehidi)
1730–1700	$\nu$ C=O (al ketoni)
1720–1680	$\nu$ C=O (ar aldehidi)
1700–1680	$\nu$ C=O (ar ketoni)

<b>ALKOHOLI I FENOLI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3600	$\nu$ O-H (alkoholi)
3550–3500	$\nu$ O-H (fenoli)
1300–1000	$\nu$ C-O

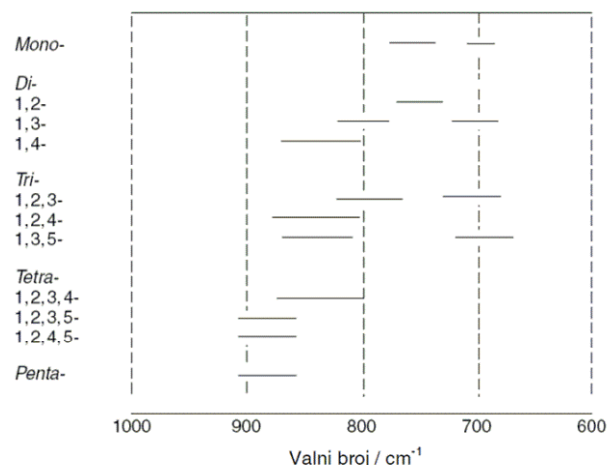
<b>ETERI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
1300–1000	$\nu$ C-O-C

<b>AMINI</b>	
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3335	$\nu$ N-H (dublet za prim amine; singlet za sek amine)
2780	$\nu$ N- $\text{CH}_2$
1615	$\delta$ $\text{NH}_2_{\text{sc}}$ ; $\delta$ -N-H
1360–1250	$\nu$ C-N (ar amini)
1220–1020	$\nu$ C-N (al amini)
850–750	$\delta$ $\text{NH}_2_{\text{wg, tw}}$
715	$\delta$ -N-H <sub>wg</sub>

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima  
(1. dio)**



## IR vrpce supstituiranih benzena



### KARBOKSILNE KISELINE

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3300–2500	$\nu$ O–H
1700	$\nu$ C=O
1430	$\delta$ C–O–H <sub>ip</sub>
1240	$\nu$ C–O
930	$\delta$ C–O–H <sub>oop</sub>

### ESTERI

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
1750–1730	$\nu$ C=O (al esteri)
1730–1705	$\nu$ C=O (ar esteri)
1310–1250	$\nu$ C–O (ar esteri)
1300–1100	$\nu$ C–O (al esteri)

### AMIDI

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3360–3340	$\nu_{\text{as}}$ N–H (NH <sub>2</sub> , prim amidi)
3300–3250	$\nu$ N–H (sek amidi)
3190–3170	$\nu_{\text{s}}$ N–H (NH <sub>2</sub> , prim amidi)
3100–3060	1. viši ton amid II (sek amidi)
1680–1660	$\nu$ C=O (amid I; prim amidi)
1680–1640	$\nu$ C=O (amid I; sek amidi)
1650–1620	$\delta$ NH <sub>2</sub> (amid II; prim amidi)
1560–1530	$\delta$ –N–H, $\nu$ C–N (amid II; sek amidi)
750–650	$\delta$ –N–H <sub>wg</sub> (sek amidi)

### OSTALI SPOJEVI S DUŠIKOM

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
2260–2240	$\nu$ C $\equiv$ N (al nitrili)
2240–2220	$\nu$ C $\equiv$ N (ar nitrili)
2180–2110	$\nu$ –N $\equiv$ C (al izonitrili)
2160–2120	$\nu$ N $\equiv$ N (azidi)
2130–2100	$\nu$ –N $\equiv$ C (ar izonitrili)
1690–1620	$\nu$ C=N–OH (oksimi)
1680–1650	$\nu$ N=O (nitriti)
1660–1620	$\nu_{\text{as}}$ NO <sub>2</sub> (nitrati)
1615–1565	$\nu$ C=N, $\nu$ C=C (piridini)
1560–1530	$\nu_{\text{as}}$ NO <sub>2</sub> (al nitro spojevi)
1540–1500	$\nu_{\text{as}}$ NO <sub>2</sub> (ar nitro spojevi)
1450–1400	$\nu$ N=N (azo spojevi)
1390–1370	$\nu_{\text{s}}$ NO <sub>2</sub> (al nitro spojevi)
1370–1330	$\nu_{\text{s}}$ NO <sub>2</sub> (ar nitro spojevi)
1300–1270	$\nu_{\text{s}}$ NO <sub>2</sub> (nitrati)
965–930	$\nu$ N–O (oksimi)
870–840	$\nu$ N–O (nitrati)
710–690	$\delta$ NO <sub>2</sub> (nitrati)

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima  
(2. dio)**

**HETEROCIKLIČKI SPOJEVI**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3500–3200	$\nu$ N-H
3080–3000	$\nu$ C-H
1600–1300	$\nu$ prsten
800–600	$\delta$ =C-H <sub>oop</sub>

**HALOGENI SPOJEVI**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
1300–1000	$\nu$ C-F
800–400	$\nu$ C-X (X = F, Cl, Br, I)

**SPOJEVI S BOROM**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3300–3200	$\nu$ B-O-H
2650–2350	$\nu$ B-H
1465–1330	$\nu$ B-N
1380–1310	$\nu$ B-O
1205–1140	$\delta$ -B-H
980–920	$\delta$ BH <sub>2</sub> <sub>wg</sub>

**SPOJEVI SA SILICIJEM**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
3700–3200	$\nu$ Si-O-H
2250–2100	$\nu$ Si-H
1280–1250	$\delta$ Si-CH <sub>3</sub>
1430, 1110	$\nu$ Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1130–1000	$\nu$ Si-O-Si
1110–1050	$\nu$ Si-O-C

**SPOJEVI SA SUMPOROM**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
2500	$\nu$ S-H
1390–1290	$\nu_{\text{as}}$ SO <sub>2</sub>
1190–1120	$\nu_{\text{s}}$ SO <sub>2</sub>
1060–1020	$\nu$ S=O
700–600	$\nu$ C-S
550–450	$\nu$ S-S

**SPOJEVI S FOSFOROM**

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Vibracija
2700–2100	$\nu$ O-H (fosforna kiselina i esteri)
2425–2325	$\nu$ P-H (fosforna kiselina i esteri)
2320–2270	$\nu$ P-H (fosfini)
1450–1430	$\nu$ P-C (ar spojevi fosfora)
1350–1300	$\nu$ P=O (ar spojevi fosfora)
1260–1240	$\nu$ P=O (al spojevi fosfora)
1250–1160	$\nu$ P-O (ar spojevi fosfora)
1090–1080	$\delta$ PH <sub>2</sub> (fosfini)
1050–950	$\nu_{\text{as}}$ P-O-C (al spojevi fosfora)
1050–870	$\nu$ P-O (ar spojevi fosfora)
1050–700	$\nu$ P-F
1040–930	$\nu$ P-OH (fosforni esteri)
990–910	$\delta$ PH <sub>2</sub> <sub>wg</sub> (fosfini)
850–500	$\nu$ P=S
830–750	$\nu_{\text{s}}$ P-O-C (al spojevi fosfora)
600–300	$\nu$ P-Cl
500–200	$\nu$ P-Br; $\nu$ P-S

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima  
(3. dio)**



## DODATNI ZADACI

18. Plinoviti HCl ima vrpca u infracrvenom spektru pri  $2890 \text{ cm}^{-1}$ , koja se pojavljuje zbog vibracije istežanja veze vodik-klor.
- Izračunajte konstantu sile veze.
  - Izračunajte valni broj apsorpcijskog maksimuma za molekulu DCI uz pretpostavku da su konstante sile veza HCl i DCI jednake.

rješenja:

a)  $k = 4,79 \text{ N cm}^{-1}$

b)  $\tilde{\nu}(\text{D} - \text{Cl}) = 2072 \text{ cm}^{-1}$

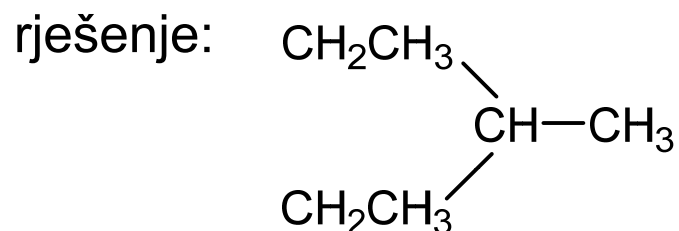
19. Odredite valni broj vibracije istežanja veze  $\text{C}\equiv\text{N}$  u molekuli HCN uz pretpostavku da konstanta sile veze iznosi približno  $16 \text{ N cm}^{-1}$ .

rješenje:

$$\tilde{\nu} = 2049 \text{ cm}^{-1}$$

20. Na temelju podataka dobivenih analizom IR spektra odredite strukturu spoja molekulske formule  $C_6H_{14}$ :

- istežanje C–H veze pri  $2960\text{ cm}^{-1}$  i  $2870\text{ cm}^{-1}$ ;
- svijanje metilenske skupine pri  $1461\text{ cm}^{-1}$ ;
- terminalna metilna skupina pri  $1380\text{ cm}^{-1}$ ;
- svijanje u ravnini bez promjene kuta etilne skupine pri  $775\text{ cm}^{-1}$ .



21. Prijelaz između dvije vibracijske energijske razine CO skupine karboksilatnog aniona nekog organskog spoja rezultira IR vrpcom pri  $6,43\text{ }\mu\text{m}$ . Izračunajte:

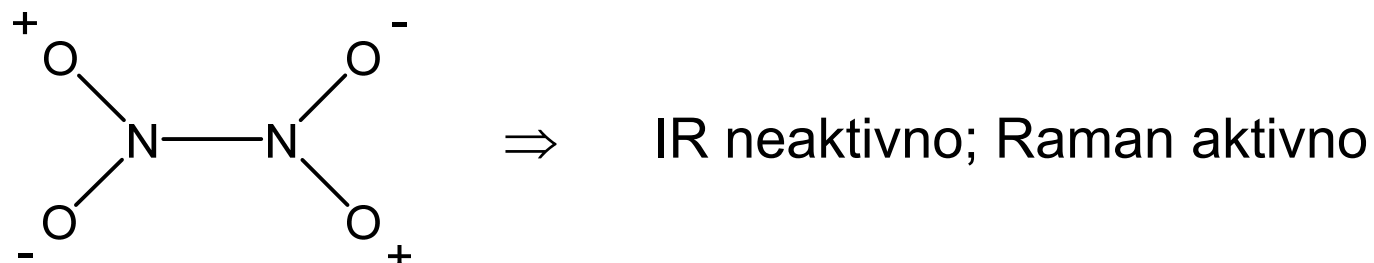
- valni broj ove vrpce;
- frekvenciju vibracije;
- konstantu sile veze C=O skupine ovog spoja.

rješenja:

- $\tilde{\nu} = 1555,21\text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 4,67 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$
- $k = 9,8\text{ N cm}^{-1}$

22. Skicirajte uvojnu vibraciju planarne molekule  $N_2O_4$ , te predvidite hoće li ova vibracija biti aktivna u infracrvenom ili u Ramanovom spektru.

rješenje:



23. Vežanje alilne skupine na krajeve lanca barbiturata povezano je s pojavom snažnih apsorpcijskih vrpca pri 10,1 i 10,8  $\mu\text{m}$ . Kakva bi se promjena u tim apsorpcijskim vrpcama mogla očekivati zamjenom vodikovog atoma na središnjem ugljikovom atomu alilne skupine bromovim atomom?

24. Vibracije ugljikova disulfida koje su aktivne u IR spektru, neaktivne su u Ramanovom spektru i obrnuto. Nasuprot tome, vibracije dušikova(I) oksida su istodobno aktivne i u Ramanovom i u IR spektru. Što se na temelju toga može zaključiti o strukturi  $N_2O$  i  $CS_2$ ? Objasnite!

25. Infracrveni spektar molekule HCN ima tri apsorpcijske vrpce pri 3321, 2089 i  $712\text{ cm}^{-1}$ . Može li se iz ovih podataka zaključiti je li molekula HCN linearna ili svinuta? Objasnite!
26. Koja je razlika između vibracija višeatomnog harmoničnog i neharmoničnog oscilatora? Kako se to odražava na infracrvene i na Ramanove spektre?
27. Skicirajte najvažnije vibracije u IR i Ramanovim spektrima *cis*- i *trans*-1,2-dikloretilena.
28. a) Što je električni dipolni moment? Koja je njegova uloga u nastanku spektara IR?  
b) Što je polarizabilnost? Koja je njegova uloga u nastanku Ramanovih spektara
29. a) Poredajte prema padajućim vrijednostima valnih brojeva: C=O, C–H, O–H.  
b) "Nujol" je tržišni naziv alifatskog ugljikovodika koji se rabi kao sredstvo za razmuljivanje krutih uzoraka u analizi pomoću spektroskopije IR. Može li se "Nujol" koristiti za analizu spojeva s navedenim funkcijskim skupinama? Objasnite.

30. Koja je osnovna apsorpcijska frekvencija (Hz) neke vibracije, ako je prvi gornji ton (viši harmonik) opažen pri  $1820 \text{ cm}^{-1}$ ?

rješenje:  $\tilde{\nu} = 910 \text{ cm}^{-1}$

31. Odredite valne brojeve apsorpcijskih maksimuma na temelju priloženih vrijednosti konstanti sile veze, uz pretpostavku da se radi o jednostavnim dvoatomnim molekulama:

- a) C–H veza u etanu ( $k = 5,1 \text{ N cm}^{-1}$ );
- b) C–H veza u acetilenu ( $k = 5,9 \text{ N cm}^{-1}$ );
- c) C=C veza u benzenu ( $k = 7,6 \text{ N cm}^{-1}$ );
- d) C≡N veza u acetonitrilu ( $k = 17,5 \text{ N cm}^{-1}$ );
- e) C–C veza u etanu ( $k = 4,5 \text{ N cm}^{-1}$ );
- f) C=O veza u formaldehidu ( $k = 12,3 \text{ N cm}^{-1}$ ).

rješenja:

- a)  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$
- b)  $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$
- c)  $\tilde{\nu} = 1466 \text{ cm}^{-1}$
- d)  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$
- e)  $\tilde{\nu} = 1128 \text{ cm}^{-1}$
- f)  $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$

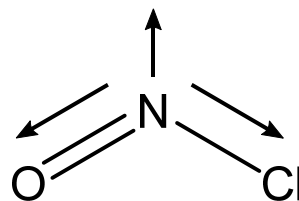


32. Svinuta troatomna molekula NOCl ima jake apsorpcijske vrpce pri 5,56  $\mu\text{m}$ , 16,89  $\mu\text{m}$  i 30,10  $\mu\text{m}$ . Skicirajte osnovne načine vibriranja NOCl i pripišite ih odgovarajućim apsorpcijskim vrpcoma.

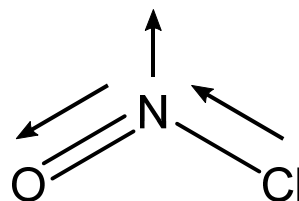
rješenje:

Osnovne vibracije

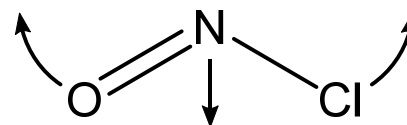
1. simetrično istežanje (16,89  $\mu\text{m}$ )



2. nesimetrično istežanje (5,56  $\mu\text{m}$ )



3. svijanje (30,10  $\mu\text{m}$ )



33. IR spektar  $\text{N}_2\text{O}$  ima jake apsorpcijske vrpce pri 2224, 1285 i 579  $\text{cm}^{-1}$ , te nekoliko vrpca manjeg intenziteta pri 2563 i 2798  $\text{cm}^{-1}$ . Na temelju činjenice da je  $\text{N}_2\text{O}$  linearna molekula i navedenih podataka, utvrdite je li raspored atoma u molekuli N–N–O ili N–O–N. Koji se načini vibracije mogu pripisati spomenutim apsorpcijskim vrpca?

rješenje:

Raspored atoma u molekuli je N–N–O.

34. Prisutnost etena u uzorcima etana može se odrediti mjerenjem apsorbancije pri 2080  $\text{cm}^{-1}$ . Na temelju navedenih podataka odredite maseni udio etena (%) u nekom uzorku etana, za koji je mjerenjem istim instrumentom i u istoj mjernoj posudici određena apsorbancija vrijednosti 0,412.

% etena	0,50	1,00	2,00	3,00
apsorbancija	0,12	0,24	0,48	0,72

rješenje:

$$w(\text{eten}) = 1,72 \%$$

35. Izračunajte najmanje koncentracije navedenih spojeva koje se mogu detektirati, ako se mjerenja provode u kivetama debljine 0,05 mm, a transmitancija se na IR spektrometru može očitati s točnošću od 1%.

- |   |  |
|---|--|
| a) fenol pri $3600\text{ cm}^{-1}$        | $\varepsilon = 5000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| b) anilin pri $3480\text{ cm}^{-1}$       | $\varepsilon = 2000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| c) akrilonitril pri $2250\text{ cm}^{-1}$ | $\varepsilon = 590\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$   |
| d) aceton pri $1720\text{ cm}^{-1}$       | $\varepsilon = 8100\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| e) izocijanat pri $2100\text{ cm}^{-1}$   | $\varepsilon = 17000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |

rješenja:

- a)  $c = 1,75 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- b)  $c = 4,36 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- c)  $c = 1,48 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$
- d)  $c = 1,08 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- e)  $c = 5,14 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$