

ANALITIČKA KEMIJA II

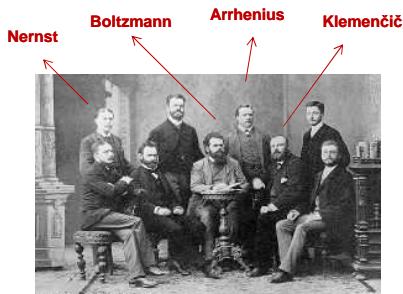
• BOLTZMANNOVA RAZDIOBA

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak
održala: K. Čuljak, dipl. inž., šk.g. 2012/13.

Ludwig Boltzmann



rođen	20. veljače 1844. Beč (Austrijsko carstvo)
umro	5. rujna 1906 (dob 62) Duino blizu Trsta (tada Austrijsko carstvo)
boravio	Austrija, Njemačka
nacionalnost	austrijska
struka	fizičar



Boltzmannova razdioba

⇒ omjer napučenosti višeg i nižeg energijskog stanja u ovisnosti o temperaturi

⇒ ovisno o primjenjenoj metodi važan je udio vrsta u višem i u nižem energijskom stanju

⇒ **primjer:**

atomske spektroskopske analitičke metode temeljene na emisiji izrazito su ovisne o temperaturi plamena jer je signal rezultat količine pobuđenih atoma

molekulske apsorpcijske i fluorescencijske metode manje su temperaturno ovisne jer se mjerena temelje na količini nepobuđenih atoma

⇒ na sličan način treba promatrati i druge metode, ovisno o načinu generiranja analitičkog signala

osnovna jednadžba:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$
$$\Delta E = E_j - E_0$$

N_j = napučenost energijskog stanja više energije

N_0 = napučenost energijskog stanja niže energije

g_i, g_j = statističke težine energijskih stanja (degeneracija)

T = apsolutna temperatura (K)

⇒ Boltzmannova konstanta:

$$k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

⇒ energija se može izraziti kao:

$$E = h \cdot v = h \cdot c \cdot \tilde{v} = k \cdot T$$

⇒ Planckova konstanta:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$



Max Planck
• Njemačka (1858.-1947.)
• fizičar
• Nobelova nagrada 1918.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

omjer napučenosti energijskih stanja $\frac{N_j}{N_0}$

- smanjuje se s porastom ΔE
- povećava se s porastom T
- povećava se s porastom omjera g/g_j

konverzija jedinica energije

Tablica 24. Faktori konverzije za jedinice energije i odgovarajućih veličina
 $E = h\nu = h c \tilde{\nu} = k T$ $E_m = N_A E$

	valni broj	frekvencija	termodinamička temperatura	energija			molarna energija	
				$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν/MHz	T/K	E/aJ	E/eV
$\text{cm}^{-1} \triangleq$	1	29 979,25	1,438 83	$1,986\ 48 \times 10^{-5}$	$1,239\ 85 \times 10^{-4}$	$4,556\ 34 \times 10^{-6}$	$1,196\ 29 \times 10^{-2}$	$2,859\ 21 \times 10^{-3}$
$\text{MHz} \triangleq$	$3,335\ 64 \times 10^{-5}$	1	4,799 43	$6,626\ 20 \times 10^{-10}$	$4,135\ 71 \times 10^{-9}$	$1,519\ 83 \times 10^{-10}$	$3,990\ 41 \times 10^{-7}$	$9,537\ 29 \times 10^{-8}$
$\text{K} \triangleq$	0,695 008	20 835,8	1	$1,380\ 62 \times 10^{-5}$	$8,617\ 06 \times 10^{-5}$	$3,166\ 69 \times 10^{-6}$	$8,314\ 34 \times 10^{-3}$	$1,987\ 17 \times 10^{-3}$
$\text{aJ} \triangleq$	50 340,2	$1,509\ 16 \times 10^9$	72 431,1	1	6,241 45	0,229 367	602,217	143,933
$\text{eV} \triangleq$	8 065,46	$2,417\ 96 \times 10^8$	11 604,9	0,160 219	1	0,036 749 0	96,486,7	23,060 9
$\text{H} \triangleq$	219 475	$6,579\ 68 \times 10^9$	315 787	4,359 83	27,211 6	1	2 625,56	627,523
$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \triangleq$	83,591 4	$2,506\ 01 \times 10^6$	120,274	$1,660\ 53 \times 10^{-3}$	$1,036\ 41 \times 10^{-2}$	$3,808\ 71 \times 10^{-4}$	1	0,239 006
$\frac{\text{kcal}_{\text{th}}}{\text{mol}} \triangleq$	349,75	$1,048\ 5 \times 10^7$	503,228	$6,947\ 6 \times 10^{-3}$	$4,336\ 3 \times 10^{-2}$	$1,593\ 57 \times 10^{-3}$	4,184	1

* H (hartree, atomska jedinica energije) = $2 \hbar c R_{\infty}$

međunarodni predmetci (prefiksi) za tvorbu mjernih jedinica

Brojčana vrijednost	Brojčani faktor	Predmetak	
		Naziv	Znak
0,000 000 000 000 000 001	10^{-18}	ato	a
0,000 000 000 000 001	10^{-15}	femto	f
0,000 000 000 001	10^{-12}	piko	p
0,000 000 001	10^{-9}	nano	n
0,000 001	10^{-6}	mikro	μ
0,001	10^{-3}	ili	m
0,01	10^{-2}	centi	c
0,1	10^{-1}	deci	d
10	10^1	deka	da
100	10^2	hektó	h
1 000	10^3	kilo	k
1 000 000	10^6	mega	M
1 000 000 000	10^9	giga	G
1 000 000 000 000	10^{12}	tera	T
1 000 000 000 000 000	10^{15}	peta	P
1 000 000 000 000 000 000	10^{18}	exa	E

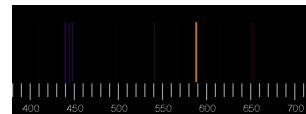
1. Izračunajte omjer natrijevih atoma prisutnih u pobuđenom 3 p stanju i u osnovnom stanju pri 2500, odnosno 2510 K.

$$N/N_0 = g/g_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

k = Boltzmannova konstanta = $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

ΔE = energijska razlika medju stanjima

g_j, g_0 = statistički faktori određeni brojem stanja iste energije na svakom kvantnom stupnju



emisijska linija
natrija prilikom
 $3p \rightarrow 3s$

	valni broj	frekvencija	termodi- mika tem- peratura	energija		
				ν/cm^{-1}	ν/MHz	E/aJ
	cm^{-1}	1	29 979,25	1,438 83	$1,986 \ 48 \times 10^{-5}$	$1,239 \ 85 \times 10^{-4}$

$$\lambda_{\text{Na}} = 589,3 \text{ nm} \Rightarrow \tilde{\nu} = 1.698 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Delta E = 1,698 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1,986 \times 10^{-5} \text{ aJcm} \Rightarrow$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

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

$$1,698 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1,986 \times 10^{-5} \times 10^{-18} \text{ Jcm} = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$N_j/N_0 = g_j/g_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

$3p \rightarrow 3s$

$$3s = 2 \text{ kvantna stanja} \Rightarrow g_0 = 2$$

$$3p = 6 \text{ kvantnih stanja} \Rightarrow g_j = 6$$

$$\downarrow$$

$$g_j/g_0 = 6/2 = 3$$

$T = 2500 \text{ K}$:

$$N/N_0 = 3 \exp [-3,37 \times 10^{-19} J / (1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 2500 \text{ K})] = 1,72 \times 10^{-4}$$

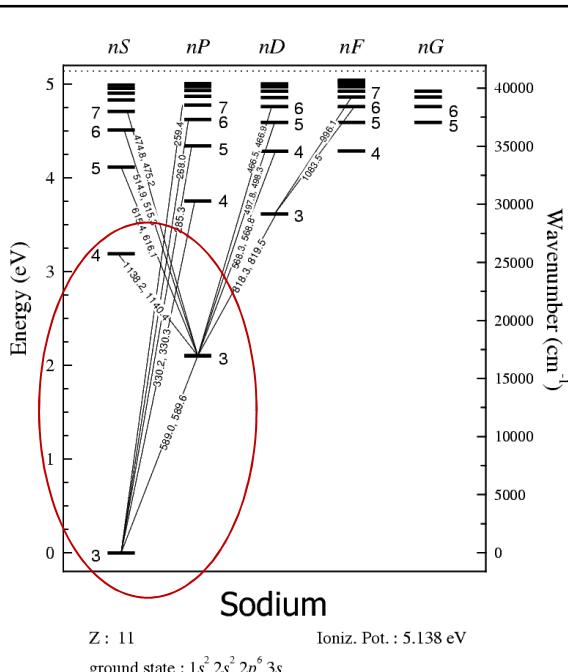
$T = 2510 \text{ K}$:

$$N/N_0 = 3 \exp [-3.37 \times 10^{-19} J / (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 2510 \text{ K})] = 1.79 \times 10^{-4}$$

$$\frac{1,79 \times 10^{-4} - 1,72 \times 10^{-4}}{1,79 \times 10^{-4}} \times 100 \% = 3,9 \%$$

zaključak:

Temperaturna promjena za 10 K rezultira sa 4 % povećanja broja pobuđenih atoma natrija.



- 2.** U visokotemperaturnim izvorima natrijevi atomi emitiraju dublet prosječne valne duljine 1139 nm, kao rezultat prijelaza iz stanja 4s u stanje 3p. Izračunajte omjer broja pobuđenih atoma u 4s i onih u osnovnom 3p stanju u:
- plamenu acetilen/kisik (3100 °C);
 - najtoplijem dijelu induktivno spregnutog plazma izvora (≈ 8000 °C).

$$N/N_0 = g/g_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

$$E=h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$\lambda = 1139 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } T_1 &= 3100 \text{ °C} \Rightarrow T_1 = 3373 \text{ K} \\ \text{b) } T_2 &= 8000 \text{ °C} \Rightarrow T_2 = 8273 \text{ K} \end{aligned}$$

$$4s \rightarrow 3p$$

$$4s \Rightarrow 2 \text{ stanja} \Rightarrow g_1 = 2$$

$$3p \Rightarrow 6 \text{ stanja} \Rightarrow g_0 = 6$$

↓

$$g/g_0 = 2/6 = 0.333$$

$$\begin{aligned} \lambda &= 1139 \text{ nm} \Rightarrow \tilde{\nu} = 8779.63 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \\ E_j &= 8779.63 \text{ cm}^{-1} \times 1.986 \times 10^{-5} \text{ aJcm} \Rightarrow 8779.63 \text{ cm}^{-1} \times 1.986 \times 10^{-5} \times 10^{-18} \text{ Jcm} = 1.774 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{a) } N/N_0 = 0.333 \exp [-1.774 \times 10^{-19} \text{ J} / (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 3373 \text{ K})] = 7.86 \times 10^{-3}$$

$$\text{b) } N/N_0 = 0.333 \exp [-1.774 \times 10^{-19} \text{ J} / (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 8273 \text{ K})] = 7.24 \times 10^{-2}$$

- 3.** Izračunajte porast (%) kalijevih atoma u pobuđenom stanju (u vakuumu), pri čemu dolazi do pojave linije kod 766,5 nm kada se temperatura poveća sa 1700 na 4500 °C.

$$\begin{aligned} T_1 &= 1700 \text{ °C} \Rightarrow T_1 = 1973 \text{ K} \\ T_2 &= 4500 \text{ °C} \Rightarrow T_2 = 4773 \text{ K} \end{aligned}$$

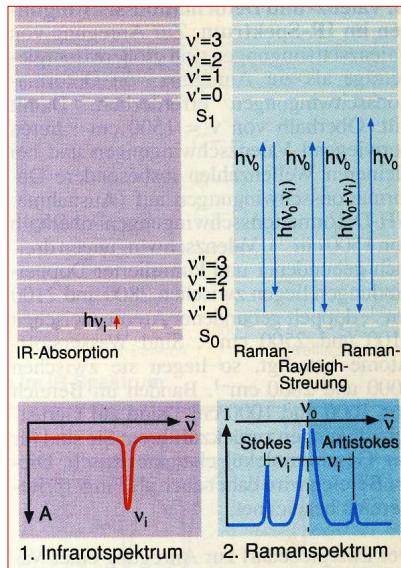
$$\lambda = 766,5 \text{ nm} \Rightarrow \tilde{\nu} = 1.305 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Delta E = 2.59 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$N/N_0 = e^{-\Delta E/kT}$$

$$T_1 = 1973 \text{ K}: \quad N/N_0 = \exp [-2.59 \times 10^{-19} \text{ J} / (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 1973 \text{ K})] = 7.37 \times 10^{-5}$$

$$T_2 = 4773 \text{ K}: \quad N/N_0 = \exp [-2.59 \times 10^{-19} \text{ J} / (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 4773 \text{ K})] = 1.96 \times 10^{-2}$$

$$\text{porast (\%)} \text{ K atoma u pobuđenom stanju} \Rightarrow \frac{1.96 \times 10^{-2} - 7.37 \times 10^{-5}}{1.96 \times 10^{-2}} \times 100 \% = 99.6 \%$$



INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

$$E = h\nu(n+1/2), \quad n = 0,1,2,\dots$$

4. Izračunajte omjer napučenosti za tipičnu vibraciju kod 1000 cm^{-1} , pri sobnoj temperaturi (20°C).

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

$$T = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293 \text{ K}$$

$$N_f/N_0 = e^{-\Delta E/kT}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$N_f/N_0 = \exp [-(1000 \text{ cm}^{-1} \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}) / (1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 293 \text{ K})]$$

$$N_f/N_0 = 0,0073$$

zaključak:

u energijski višem stanju je **manje od 1 % vrsta**

5. Izračunajte omjer napučenosti rotacijske vibracije oko jednostavne veze pri 50 cm^{-1} , pri sobnoj temperaturi (20°C).

$$\tilde{\nu} = 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293 \text{ K}$$

$$N_f/N_0 = e^{-\Delta E/kT}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$N_f/N_0 = \exp [-(50 \text{ cm}^{-1} \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}) / (1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 293 \text{ K})]$$

$$N_f/N_0 = 0,78$$

MIKROVALNA (ROTACIJSKA
SPEKTROSKOPIJA)

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

6. Izračunajte omjere intenziteta protu-Stokesovih i Stokesovih linija tetraklorugljika pri 20 i 40°C za: **a)** 218 cm^{-1} ; **b)** 459 cm^{-1} ; **c)** 790 cm^{-1} .

$$N_f/N_0 = e^{-\Delta E/kT}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

$$T_1 = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 293 \text{ K}$$

$$T_2 = 40^\circ\text{C} \Rightarrow T_2 = 313 \text{ K}$$

a) $\tilde{\nu} = 218 \text{ cm}^{-1}$

$$T_1: N_f/N_0 = \exp [-(218 \text{ cm}^{-1} \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}) / (1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 293 \text{ K})]$$

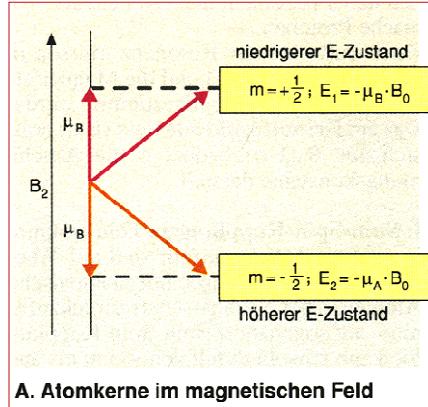
$$N_f/N_0 = 0,342$$

$$T_2: N_f/N_0 = \exp [-(218 \text{ cm}^{-1} \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}) / (1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 313 \text{ K})]$$

$$N_f/N_0 = 0,367$$

b) $T_1: N_f/N_0 = 0,105$
 $T_2: N_f/N_0 = 0,121$

c) $T_1: N_f/N_0 = 0,0206$
 $T_2: N_f/N_0 = 0,0264$



NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA

$$E_{m_I} = -\gamma \hbar B_0 m_I$$

7. Izračunajte relativan broj protona u višem i u nižem magnetnom stanju kada se uzorak nalazi u polju od 4,69 T pri 20 °C.

$$B_0 = 4,69 \text{ T}$$

$$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \Rightarrow T = 293 \text{ K}$$

$$\frac{N_I}{N_0} = e^{-\Delta E / kT} \quad \Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi \quad \Rightarrow \quad \frac{N_I}{N_0} = \exp\left(\frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}\right)$$

B_0 = vanjsko magnetno polje (T)

γ = žiromagnetna konstanta ($\text{T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Nucleus	Magnetogyric Ratio, radian $\text{T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Isotopic Abundance, %	Relative Sensitivity ^a	Absorption Frequency, MHz ^b
¹ H	2.6752×10^8	99.98	1.00	200.00
¹³ C	6.7283×10^7	1.11	0.016	50.30
¹⁹ F	2.5181×10^8	100.00	0.83	188.25
³¹ P	1.0841×10^8	100.00	0.066	81.05

$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi = (2,68 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1})(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(4,69 \text{ T}) / 2\pi = 1,326 \text{ J}$$

$$\Delta E / kT = 1,326 \text{ J} / (1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(293 \text{ K}) = 3,28 \times 10^{-5}$$

$$\gamma h B_0 / 2\pi kT = 3,28 \times 10^{-5}$$

$$N/N_0 = \exp(-3,28 \times 10^{-5}) = 0.999967$$

ili: $N_0 / N_j = 1,000033$

zaključak:

Za točno 10^6 protona u višem energijskom stanju biti će

$N_0 = 10^6 / 0.999967 = 1000033$ protona u nižem stanju;

taj broj odgovara 33 ppm suviška u nižem stanju.

napomena → stara jedinica za magnetno polje: 1 G = 10^{-4} T

DODATNI ZADACI

8. Prvi komercijalni NMR spektrometri radili su na frekvenciji od 60 MHz, danas se redovito koriste i NMR spektrometri od 800 MHz. Kolika je relativna populacijska razlika ^{13}C spinskih stanja u ovim spektrometrima pri 25°C? ($\gamma = 6,73 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
9. Izračunajte relativnu populacijsku razliku ($\delta N/N$) za protone u polju od **a)** 0,30 T **b)** 1,5 T i **c)** 10 T pri 25°C? ($\gamma = 26,75 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
10. Izračunajte relativnu populacijsku razliku ($\delta N/N$) za ^{13}C jezgre u polju od **a)** 0,30 T **b)** 1,5 T i **c)** 10 T pri 25°C? ($\gamma = 6,73 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
11. Izračunajte relativni broj Cl_2 molekula ($\bar{v} = 559,7 \text{ cm}^{-1}$) u osnovnom i prvom pobuđenom stanju pri **a)** 298 K i **b)** 500 K.
12. Izračunajte relativni broj Br_2 molekula ($\bar{v} = 321 \text{ cm}^{-1}$) u osnovnom i prvom pobuđenom stanju pri **a)** 298 K i **b)** 800 K.
13. Za Na^+ (589,3 nm) i Mg^{2+} (457,1 nm) ione usporedite omjer broja iona u 3p pobuđenom stanju u odnosu na osnovno:
 - a)** pri 2100 K;
 - b)** pri 2900 K;
 - c)** i u induktivno spregnutoj plazmi pri 6000 K.
14. Određena molekula ima dvostruko degenerirano pobuđeno stanje pri 360 cm^{-1} u odnosu na nedegenerirano osnovno stanje. Pri kojoj će se temperaturi 15 % molekula nalaziti u pobuđenom stanju?