

## ANALITIČKA KEMIJA II

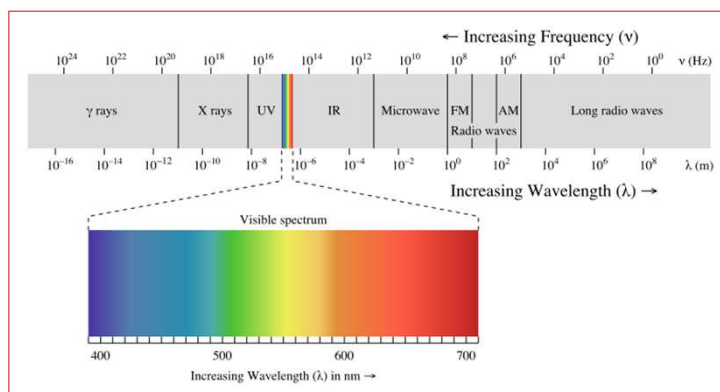
- ↘ uvodno predavanje
- ↘ općenito - uzorkovanje; norme i standardi; intelektualno vlasništvo
- ↘ STATISTIKA - osnove
- ↘ EKSTRAKCIJA, KROMATOGRAFIJA - osnove
- ↘ ELEKTROANALITIČKE METODE
- ↘ BOLTZMANNOVA RAZDIOBA
- ↘ **SPEKTROSKOPIJA - osnove**

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak  
sastavila: dr.sc.V. Allegretti Živčić; šk.g. 2012/13.

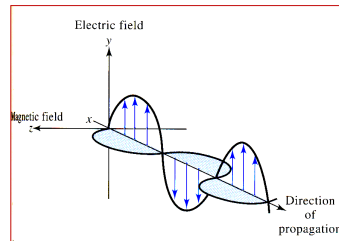
### spektroskopija – osnovne jedinice i veličine

*spektroskopija* → s povijesnog gledišta grana znanosti koja se bavila svjetlošću (tj. vidljivim zračenjem) razlučenom u komponente, valne duljine, koje tvore spektar

spektar → najvažnija uloga u razvoju moderne atomske teorije  
primjena → kvalitativna i kvantitativna analitička kemija



elektromagnetsko zračenje → vrsta energije koja ogromnom brzinom prolazi prostorom → **prijenosu zračenja nije potrebno sredstvo za širenje (prenosi se i vakuumom)**



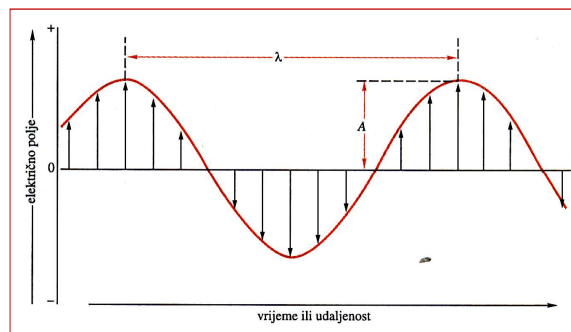
*dvojna priroda zračenja:*

klasični **valni** model → međusobno okomita oscilacija električnog i magnetnog polja → ne može objasniti pojave povezane s apsorpcijom i emisijom energije zračenja – objašnjava zrcaljenje, lom, interferenciju, difrakciju, itd.

**čestični** model → prikladno objašnjenje u promatranju elektromagnetskog zračenja kao struje pojedinačnih (diskretnih) čestica energije nazvanih *fotonima* ili *kvantima*

dvojno objašnjavanje zračenja međusobno se ne isključuje → **komplementarno**

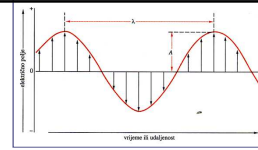
*valna svojstva*



**slika:**

dvodimenzijski prikaz snopa monokromatskog zračenja polariziranog u ravnini, valne duljine  $\lambda$  i amplitude  $A$  – strelice prikazuju električni vektor zračenja (električno polje koje sinusoidalno oscilira u prostoru)

valni parametri



- $A \rightarrow$  **amplituda** sinusoidnog vala  $\rightarrow$  duljina električnog vektora u maksimumu vala – mjera jakosti električnog ili magnetnog polja
- $p \rightarrow$  **period** zračenja  $\rightarrow$  vrijeme u sekundama potrebno za prolaz uzastopnih maksimuma ili minimuma čvrstom točkom u prostoru
- $\nu \rightarrow$  **frekvencija**  $\rightarrow$  broj titraja polja u sekundi  $\rightarrow 1/p \rightarrow$  određena je izvorom i ostaje *nepromijenjena* bez obzira na sredstvo kojim zračenje prolazi (jedinica = Hertz; dimenzija =  $s^{-1}$ )
- $v_i \rightarrow$  **brzina** kojom fronta vala prolazi sredstvom  $\rightarrow$  ovisna o sredstvu i o frekvenciji (indeks  $i$  označava ovisnost o frekvenciji)
- $\lambda_i \rightarrow$  **valna duljina**  $\rightarrow$  linearna udaljenost između dva uzastopna valna maksimuma (ili minimuma)
- $\bar{\nu} \rightarrow$  **valni broj**  $\rightarrow$  recipročna vrijednost valne duljine izražene u centimetrima ( $1/\lambda$ )

**brzina** (m ili cm u sekundi) = umnožak frekvencije (valovi u sekundi) i valne duljine (cm; m):

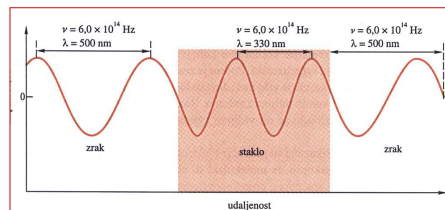
$$v_i = \nu \lambda_i$$

**vakuum**  $\rightarrow$  brzina gibanja zračenja neovisna o valnoj duljini i dostiže svoj maksimum ( $c = 2.99792 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ )  $\rightarrow$  u zraku neznatno je različita od  $c$

$$c = \nu \lambda = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

**sredstvo**  $\rightarrow v < c$  u sredstvu koje sadrži neku tvar

$\rightarrow$  međudjelovanja elektromagnetskog polja zračenja i elektrona u atomima ili u molekulama sredstva  $\rightarrow$  smanjenje brzine zračenja (frekvencija zračenja nepromjenljiva i određena izvorom, **valna duljina** se *smanjuje* pri prijelazu iz vakuumu u sredstvo koje sadrži neku tvar)



**slika:** prikaz promjene valne duljine pri prolazu zračenja iz zraka u staklo i iz stakla u zrak

$$\nu = \text{konst.}; \quad c \rightarrow \nu; \quad \lambda \rightarrow \text{smanjuje se}$$

brzina zračenja mijenja se ovisno o sredini kroz koju EMZ prolazi → ovisi o **indeksu loma** sredine

indeks loma je omjer brzine zračenja u vakuumu i brzine u sredstvu:

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

→ indeks loma ovisi o valnoj duljini:

$$v_i = \nu \lambda_i \quad \rightarrow \quad n = \frac{c}{\nu \lambda} \quad \rightarrow \quad \lambda \nu = \frac{c}{n}$$

→ odnos energije fotona i valne duljine EMZ i indeksa loma sredine kroz koju zračenje prolazi:

$$E = h \nu \quad \rightarrow \quad E = \frac{h c}{\lambda n}$$

### čestična svojstva

**energija elektromagnetskog zračenja** → elektromagnetsko zračenje sastoji se od svežanja energije zvanih **fotonima** (ili **kvantima**)

**foton** je čestica elektromagnetskog zračenja mase nula i energije  **$h\nu$**  → energija fotona ovisi o frekvenciji zračenja

$$E = h \nu$$

$h$  = Planckova konstanta ( $6.63 \times 10^{-34}$  Js)

$$c = \nu \lambda \quad \rightarrow \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \rightarrow \quad E = \frac{h c}{\lambda} = h c \bar{\nu}$$

primjer:

Napravljen je pokus uz primjenu elektromagnetskog zračenja valne duljine 443 nm u metanolu ( $n = 1,329$ ). Izračunajte:

- A – a) brzinu zračenja u metanolu,  
b) frekvenciju zračenja,  
c) energiju koju ima svaki foton zračenja,  
d) period zračenja.  
B – Izračunajte valnu duljinu opisanog zračenja u zraku ( $n = 1,0003$ ).

rješenje:

**A**

a) brzina:  $v = \frac{c}{n} = \frac{2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}}{1,329} = 2,256 \times 10^8 \text{ m/s}$

b) frekvencija:  $\lambda v = \frac{c}{n} \rightarrow$   
 $(443 \times 10^{-9} \text{ m}) \cdot v = \frac{2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}}{1,329} \rightarrow v = 5,09 \times 10^{14} \text{ Hz}$

c) energija:  $E = h v = (6,625 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$

d) period:  $T = \frac{1}{v} = \frac{1}{5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 1,96 \times 10^{-15} \text{ s}$

**B**

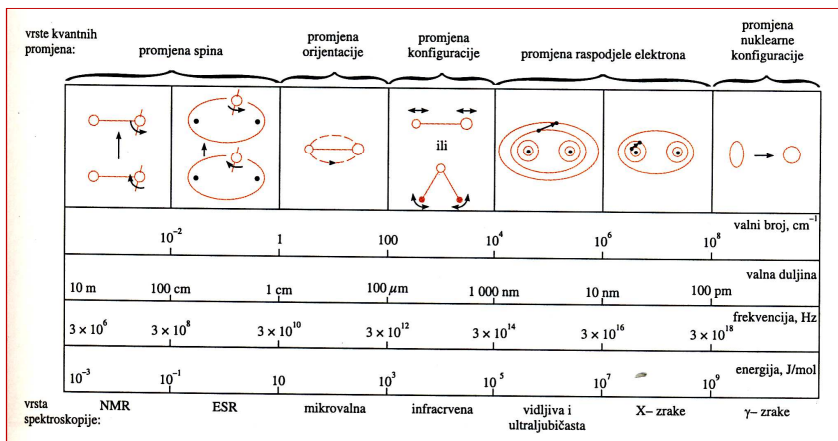
valna duljina u zraku:

$$\lambda v = \frac{c}{n} = \lambda (5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = \frac{2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,0003} \rightarrow$$

$$\lambda = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m} = 589 \text{ nm}$$

## ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR

→ široko područje valnih duljina i energija

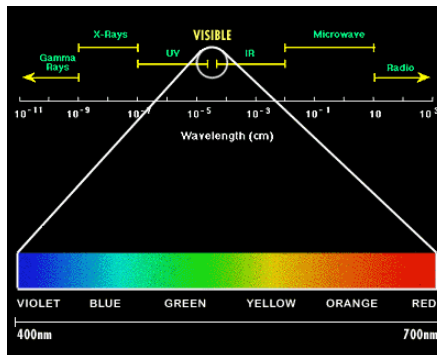


područje zračenja koje opaža ljudsko oko → **vidljivi dio spektra** je vrlo maleni dio cijelog spektra (380 do 780 nm)

→ slijed boja u vidljivom spektru:

crvena  
narančasta  
žuta  
zelena  
plava  
indigo-plava  
ljubičasta

$\lambda$   
 se smanjuje



međunarodni predmetci (prefiksi) za tvorbu decimalnih 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	$\mu$
0,001	$10^{-3}$	mili	m
0,01	$10^{-2}$	centi	c
0,1	$10^{-1}$	deci	d
10	$10^1$	deka	da
100	$10^2$	hekto	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

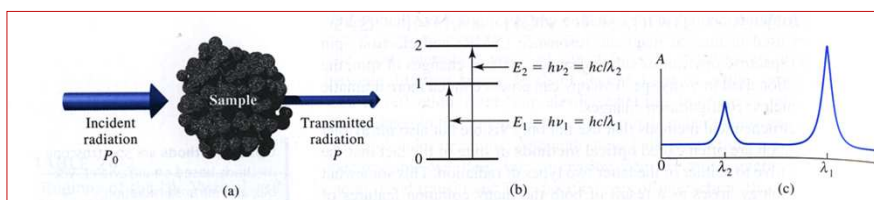
konverzija jedinica energije

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

	valni broj	frekvencija	termodinamička temperatura	energija			molarna energija	
	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\nu/\text{MHz}$	$T/\text{K}$	$E/\text{aJ}$	$E/\text{eV}$	$E/h^*$	$\frac{E_m}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{E_m}{\text{kcal}_{\text{th}} \text{mol}^{-1}}$
$\text{cm}^{-1} \triangleq$	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) =  $2hcR_\infty$

## apsorpcija EMZ



- zračenje snage  $P_0$  može se apsorbirati u uzorku, što rezultira propuštenim zračenjem niže snage  $P$
- apsorpcija  $\rightarrow$  energija upadnog snopa mora odgovarati nekoj od energijskih razlika analita
- apsorpcijski spektar

**Johann Heinrich Lambert** (26.08.1728. Mülhausen - 25.09.1777. Berlin)  $\rightarrow$  njemački matematičar, fizičar i filozof  $\rightarrow$  **međuovisnost debljine sloja i propuštene svjetlosti**



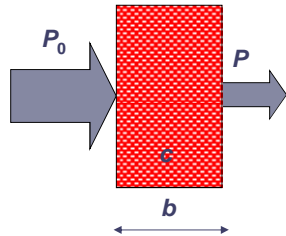
**August Beer** (31.07.1825. Trier - 18.11.1863 Bonn)  $\rightarrow$  njemački matematičar, kemičar i fizičar  $\rightarrow$  **međuovisnost koncentracije i propuštene svjetlosti**

**Pierre Bouguer** (16.02.1698. – 15.08.1758.)  $\rightarrow$  francuski matematičar, geofizičar, geodet i astronom  $\rightarrow$  1729. objavio *Essai d'optique sur la gradation de la lumière* gdje je pokušao definirati količinu svjetlosti koja se gubi prolazom kroz atmosferu  $\rightarrow$  prethodnik L-B zakona





## Lambert-Beerov zakon – osnovni pojmovi



**TRANSMITANCIJA** → udio upadnog zračenja koje je otopina propustila

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \rightarrow \quad \%T = T \times 100$$

**APSORBANCIJA** → opisuje količinu apsorbiranog zračenja

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad \rightarrow \quad A = -\log T$$

**LAMBERT-BEEROV ZAKON** → odnos apsorbancije i koncentracije (duljine puta)

$$A = abc$$

**A** = apsorbancija (bezdimenzijska veličina)

**b** = duljina puta zrake kroz uzorak (debljina sloja uzorka, debljina mjerne posudice), *cm*

**c** = koncentracija

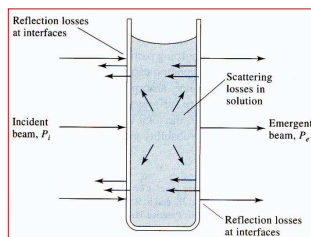
**a** = konstanta mjernog sustava → apsorpcijski koeficijent, apsorptivnost → dimenzija ovisi o dimenziji *c*

stari način izražavanja:

$$A = \epsilon bc$$

$\epsilon$  = molarni apsorpcijski koeficijent, molarna apsorptivnost ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (starija literatura)

**c** = molarna koncentracija ( $\text{mol L}^{-1}$ )



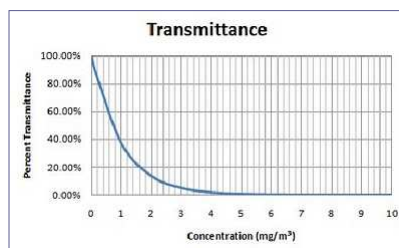
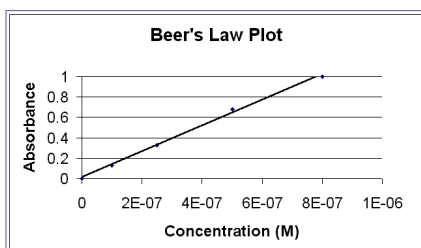
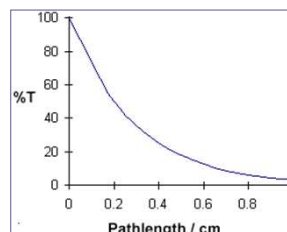
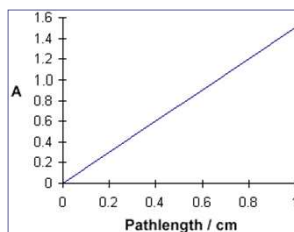
- ⇒ mjerenje otopina → mjerna posudica; kiveta
- ⇒ na stijenkama, česticama prašine i sl. → raspršenje i gubitak zračenja  
npr. oko 8,5 % žute svjetlosti se gubi refleksijom u staklenoj kiveti
- ⇒ smanjenje tog utjecaja → mjerenje prema „slijepom uzorku” ili otapalu

**eksperimentalno:**

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{P_{otapalo}}{P_{otopina}}$$

$$A = abc$$

$$A = -\log T$$



kvantitativna analiza → **baždarni pravac**